

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

2000年 9月27日

出 願 番 号
Application Number:

特願2000-293858

出 願 人
Applicant(s):

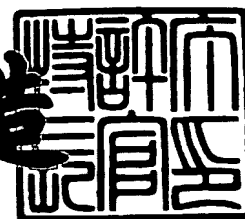
信越化学工業株式会社

Handwritten notes: #2, D.G., 1-17-02

2001年 3月 9日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3016003

【書類名】 特許願

【整理番号】 12513

【提出日】 平成12年 9月27日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 G03F 07/00

【発明者】

【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 2 8 - 1 信越化学工業株式会社 合成技術研究所内

【氏名】 長谷川 幸士

【発明者】

【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 2 8 - 1 信越化学工業株式会社 合成技術研究所内

【氏名】 金生 剛

【発明者】

【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 2 8 - 1 信越化学工業株式会社 合成技術研究所内

【氏名】 渡辺 武

【発明者】

【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 2 8 - 1 信越化学工業株式会社 合成技術研究所内

【氏名】 中島 睦雄

【発明者】

【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 2 8 - 1 信越化学工業株式会社 合成技術研究所内

【氏名】 橘 誠一郎

【発明者】

【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 2 8 - 1 信越化学工業株式会社 合成技術研究所内

【氏名】 西 恒寛

【発明者】

【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 2 8 - 1 信越化学工業株式会社 合成技術研究所内

【氏名】 畠山 潤

【特許出願人】

【識別番号】 000002060

【氏名又は名称】 信越化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079304

【弁理士】

【氏名又は名称】 小島 隆司

【選任した代理人】

【識別番号】 100103595

【弁理士】

【氏名又は名称】 西川 裕子

【選任した代理人】

【識別番号】 100107733

【弁理士】

【氏名又は名称】 流 良広

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003207

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

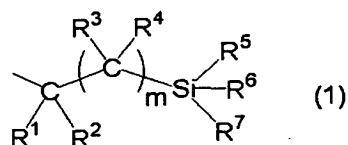
【書類名】 明細書

【発明の名称】 高分子化合物、レジスト材料及びパターン形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(1)で表される珪素含有基を含むことを特徴とする高分子化合物。

【化1】

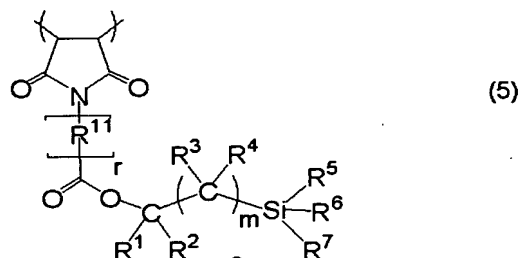
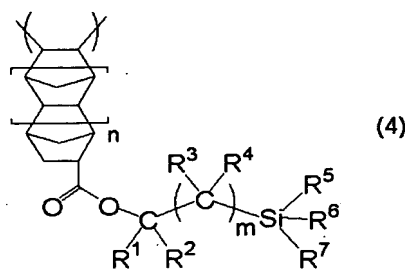
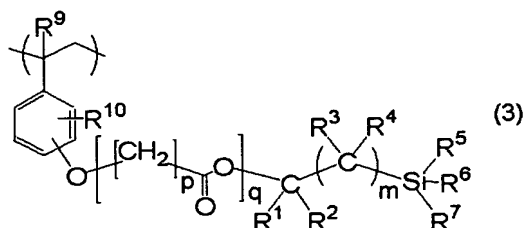
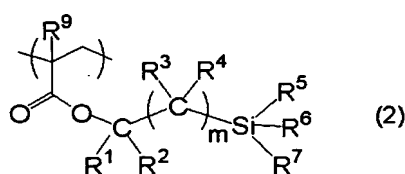


(式中、 $R^1 \sim R^4$ は同一もしくは異なってもよく、水素原子、又は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基を表す。或いは、 R^1 、 R^2 は互いに結合して脂肪族炭化水素環を形成していてもよく、その脂肪族炭化水素環中の $-\text{CH}_2-$ は $-\text{Si}(\text{R}^8)_2-$ 基(式中 R^8 は同一もしくは異なってもよく、炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基を表す)で置換されていてもよい。 R^3 、 R^4 も互いに結合して脂肪族炭化水素環を形成していてもよく、その脂肪族炭化水素環中の $-\text{CH}_2-$ は $-\text{Si}(\text{R}^8)_2-$ 基(式中 R^8 は上記と同様である)で置換されていてもよい。 $R^5 \sim R^7$ は同一もしくは異なってもよく、炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化した炭素数1～20のアルキル基、又は炭素数6～20のアリール基を表し、 m は1又は2である。)

【請求項2】 上記一般式(1)で示される珪素含有基により、カルボン酸、アルコール又はフェノールの水酸基の水素原子が置換されてなることを特徴とする請求項1記載の高分子化合物。

【請求項3】 下記一般式(2)～(5)で示されるいずれかの繰り返し単位を有することを特徴とする高分子化合物。

【化 2】



(式中、 $R^1 \sim R^7$ は上記と同様の意味を示す。 R^9 は水素原子、炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、又は $\text{CH}_2\text{CO}_2R^{12}$ を示す。 R^{10} は水素原子、又は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基を示す。 R^{11} は炭素数1～10の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキレン基を示す。 R^{12} は水素原子、又は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基を示す。 $0 \leq n \leq 5$ 、 $1 \leq p \leq 5$ 、 q 及び r はそれぞれ0又は1である。)

【請求項 4】

- (A) 請求項 1、2 又は 3 記載の高分子化合物、
 - (B) 酸発生剤、
 - (C) 有機溶剤
- を含有してなる化学増幅型ポジ型レジスト材料。

【請求項 5】

- (A) 請求項 1、2 又は 3 記載の高分子化合物、
 - (B) 酸発生剤、
 - (C) 有機溶剤、
 - (D) 酸不安定基を有する溶解阻止剤
- を含有してなる化学増幅型ポジ型レジスト材料。

【請求項 6】 更に塩基性化合物を添加してなる請求項 4 又は 5 記載の化学

増幅型ポジ型レジスト材料。

【請求項7】 請求項4、5又は6記載のポジ型レジスト材料を被加工基板上の有機膜上に塗布し、ベーク（プリベーク）してレジスト膜を形成し、パターン回路領域に放射線を照射し、ベーク（ポストエクスポージャーベーク）を行い、アルカリ性水溶液で現像して照射部分を溶解させてレジストパターンを形成し、酸素プラズマを発生させるドライエッチング装置で有機膜を加工することを特徴とするパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体素子などの製造工程における微細加工に用いられる化学増幅ポジ型レジスト材料のベース樹脂として好適な高分子化合物、及び遠紫外線、KrFエキシマレーザー光（248nm）、ArFエキシマレーザー光（193nm）、電子線、X線などの高エネルギー線を露光光源として用いる際に好適な化学増幅ポジ型レジスト材料、並びにパターン形成方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

近年、LSIの高集積化と高速度化に伴い、パターンルールの微細化が求められている中、現在汎用技術として用いられている光露光では、光源の波長に由来する本質的な解像度の限界に近づきつつある。g線（436nm）もしくはi線（365nm）を光源とする光露光では、およそ0.5 μ mのパターンルールが限界とされており、これを用いて製作したLSIの集積度は、16MビットDRAM相当までとなる。しかし、LSIの試作はすでにこの段階まできており、更なる微細化技術の開発が急務となっている。

【0003】

パターンの微細化を図る手段の一つとしては、レジストパターン形成の際に使用する露光光を短波長化する方法があり、256Mビット（加工寸法が0.25 μ m以下）DRAM（ダイナミック・ランダム・アクセス・メモリー）の量産プロセスには、露光光源としてi線（365nm）に代わって短波長のKrFエキ

シマレーザー (248 nm) の利用が現在積極的に検討されている。しかし、更に微細な加工技術 (加工寸法が 0.2 μ m 以下) を必要とする集積度 1 G 以上の DRAM の製造には、より短波長の光源が必要とされ、特に ArF エキシマレーザー (193 nm) を用いたフォトリソグラフィが最近検討されてきている。

【0004】

IBM のイトー (Ito)、G. C. Wilson らが、ポリヒドロキシスチレンの水酸基を tert-ブトキシカルボニルオキシ基 (t-Boc 基) で保護した PBOCST という樹脂にオニウム塩の酸発生剤を加えた化学増幅ポジ型レジスト材料を提案して以来、種々の高感度で高解像度のレジスト材料が開発されている。しかし、これらの化学増幅ポジ型レジスト材料は、いずれも高感度で高解像度のものではあるが、微細な高アスペクト比のパターンを形成することは、これらから得られるパターンの機械的強度を鑑みると困難であった。

【0005】

また、上記のようなポリヒドロキシスチレンをベース樹脂として使用し、遠紫外線、電子線及び X 線に対して感度を有する化学増幅ポジ型レジスト材料は、従来より数多く提案されている。しかし、段差基板上に高アスペクト比のパターンを形成するには、2 層レジスト法が優れているのに対し、上記レジスト材料はいずれも単層レジスト法によるものであり、未だ基板段差の問題、基板からの光反射の問題、高アスペクト比のパターン形成が困難な問題があり、実用に供することが難しいのが現状である。

【0006】

一方、従来より、段差基板上に高アスペクト比のパターンを形成するには 2 層レジスト法が優れていることが知られており、更に、2 層レジスト膜を一般的なアルカリ現像液で現像するためには、ヒドロキシ基やカルボキシル基等の親水基を有する高分子シリコン化合物であることが必要ということが知られている。

【0007】

近年、シリコン系化学増幅ポジ型レジスト材料として、安定なアルカリ可溶性シリコンポリマーであるポリヒドロキシベンジルシルセスキオキサンのフェノール性水酸基の一部を t-Boc 基で保護したものをベース樹脂として使用し

、これと酸発生剤とを組み合わせたシリコン系化学増幅ポジ型レジスト材料が提案されている（特開平7-118651号、SPIE vol. 1952（1993）377等）。また、珪素含有アクリルモノマーを用いたシリコン含有ポリマーも提案されている（特開平9-110938）。

【0008】

アクリルペンダント型の珪素含有ポリマーの欠点として、酸素プラズマにおけるドライエッチング耐性がシルセスキオキサン系ポリマーに比べて弱いという点が挙げられる。これは珪素含有率が低いことが理由として挙げられる。また、シロキサンペンダント型は、現像液をはじきやすく、現像液の濡れ性が悪いという欠点がある。そこで、トリシランあるいはテトラシランペンダント型で、珪素含有率を高め、更に珪素含有基に酸脱離性を持たせたモノマーを含むポリマーの提案がなされている（SPIE vol. 3678 p214、p241、p562）。しかしながら、ArFの波長においては、ジシラン以上のシラン化合物は、強い吸収があるため、導入率を多くすると透過率が低下するといった欠点があった。また、酸不安定基に珪素を含有させるといった試みも上記以外にもなされているが（SPIE vol. 3678 p420）、酸脱離性能が低いため、環境安定性が低く、T-トッププロファイルになり易いなどの欠点があった。

【0009】

本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、高感度、高解像度を有し、特に高アスペクト比のパターンを形成するのに適した2層レジスト法の材料として好適に使用できるのみならず、耐熱性に優れたパターンを形成することができる化学増幅ポジ型レジスト材料のベースポリマーとして有用な新規高分子化合物及び該化合物をベースポリマーとして含有する化学増幅ポジ型レジスト材料並びにパターン形成方法を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】

本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、下記一般式（1）で表される珪素含有置換基を含むことによって効果的に珪素含有率を高めることができ、ArF光における透過率の低下を防ぐことができること、そしてこ

のものはカルボン酸、アルコール、フェノールの水酸基、特に下記一般式（２）～（５）に示すようなフェノールやカルボキシル基の水酸基を置換することによって酸脱離性置換基として機能し、この置換基の酸脱離性は極めて良好であるため、露光後の環境安定性に優れ、これによって、Ｔ－トッププロファイルを防止できることを知見し、本発明をなすに至った。

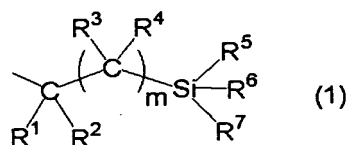
【 0 0 1 1 】

即ち、本発明は下記の高分子化合物及びこれを配合した化学増幅ポジ型レジスト材料並びにパターン形成方法を提供する。

請求項１：一般式（１）で表される珪素含有基を含むことを特徴とする高分子化合物。

【 0 0 1 2 】

【化３】



【 0 0 1 3 】

（式中、 $R^1 \sim R^4$ は同一もしくは異なってもよく、水素原子、又は炭素数１～２０の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基を表す。或いは、 R^1 、 R^2 は互いに結合して脂肪族炭化水素環を形成していてもよく、その脂肪族炭化水素環中の $-\text{CH}_2-$ は $-\text{Si}(\text{R}^8)_2-$ 基（式中 R^8 は同一もしくは異なってもよく、炭素数１～４の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基を表す）で置換されていてもよい。 R^3 、 R^4 も互いに結合して脂肪族炭化水素環を形成していてもよく、その脂肪族炭化水素環中の $-\text{CH}_2-$ は $-\text{Si}(\text{R}^8)_2-$ 基（式中 R^8 は上記と同様である）で置換されていてもよい。 $R^5 \sim R^7$ は同一もしくは異なってもよく、炭素数１～２０の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化した炭素数１～２０のアルキル基、又は炭素数６～２０のアリール基を表し、 m は１又は２である。）

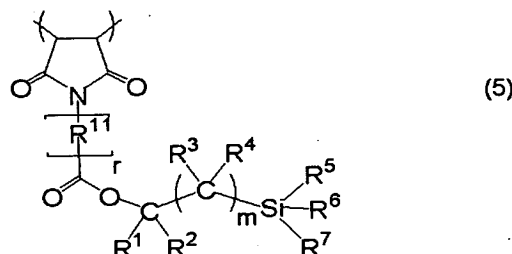
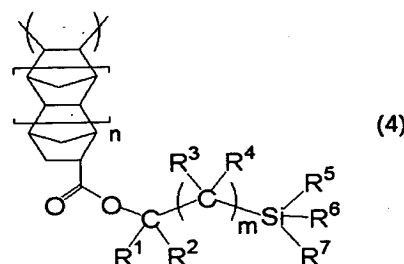
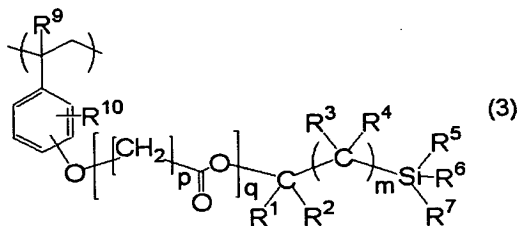
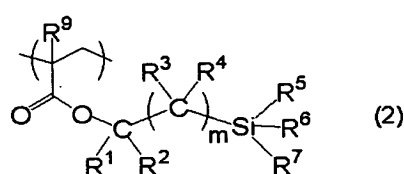
請求項２：上記一般式（１）で示される珪素含有基により、カルボン酸、アルコール又はフェノールの水酸基の水素原子が置換されてなることを特徴とする請求

項 1 記載の高分子化合物。

請求項 3：下記一般式 (2) ～ (5) で示されるいずれかの繰り返し単位を有することを特徴とする高分子化合物。

【0014】

【化 4】



【0015】

(式中、 $R^1 \sim R^7$ は上記と同様の意味を示す。 R^9 は水素原子、炭素数 1 ～ 20 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、又は $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{R}^{12}$ を示す。 R^{10} は水素原子、又は炭素数 1 ～ 20 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基を示す。 R^{11} は炭素数 1 ～ 10 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキレン基を示す。 R^{12} は水素原子、又は炭素数 1 ～ 20 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基を示す。 $0 \leq n \leq 5$ 、 $1 \leq p \leq 5$ 、 q 及び r はそれぞれ 0 又は 1 である。)

請求項 4：

- (A) 請求項 1、2 又は 3 記載の高分子化合物、
- (B) 酸発生剤、
- (C) 有機溶剤

を含有してなる化学増幅型ポジ型レジスト材料。

請求項 5：

- (A) 請求項 1、2 又は 3 記載の高分子化合物、

(B) 酸発生剤、

(C) 有機溶剤、

(D) 酸不安定基を有する溶解阻止剤

を含有してなる化学増幅型ポジ型レジスト材料。

請求項6：更に塩基性化合物を添加してなる請求項4又は5記載の化学増幅型ポジ型レジスト材料。

請求項7：請求項4、5又は6記載のポジ型レジスト材料を被加工基板上の有機膜上に塗布し、ベーク（プリベーク）してレジスト膜を形成し、パターン回路領域に放射線を照射し、ベーク（ポストエクスポジュアーベーク）を行い、アルカリ性水溶液で現像して照射部分を溶解させてレジストパターンを形成し、酸素プラズマを発生させるドライエッチング装置で有機膜を加工することを特徴とするパターン形成方法。

【0016】

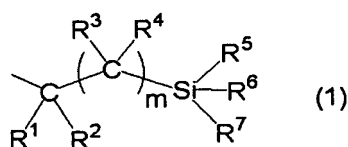
以下、本発明につき更に詳しく説明する。

【0017】

本発明の高分子化合物は、下記一般式（1）の珪素含有基を含むものである。

【0018】

【化5】



【0019】

即ち、本発明の高分子化合物は、珪素置換のβ-カチオン安定化効果に基づく珪素含有酸不安定基を有するもので、このものは、酸脱離性に優れ、T-トッププロファイルの発生などを防止できるという長所をもっている。また、珪素原子間に炭素原子を存在させ、ジシラン結合を発生させずに、ArFでの透過率を低下させる心配がないという特徴も併せ持つ。

【0020】

上記式（1）において、R¹～R⁴は、水素原子、又は炭素数1～20、好まし

くは1~10、更に好ましくは1~6の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基を表し、 $R^1 \sim R^4$ は互いに同一でも異なってもよい。この場合、上記アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基等が挙げられる。或いは、 R^1 と R^2 、 R^3 と R^4 は、それぞれこれらが結合する炭素原子と共に炭素数4~20、好ましくは6~15、更に好ましくは6~10の脂肪族炭化水素環を形成してもよく、この場合、 R^1 と R^2 、 R^3 と R^4 はそれぞれ $-(CH_2)_x-$ (x は上記炭素数の脂肪族炭化水素環を形成するように選ばれる) で表される直鎖状、分岐状又は環状アルキレン基とすることができるが、上記 $-CH_2-$ 基の一部又は全部が $-SiR^8_2-$ 基 (R^8 は互いに同一又は異種の炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基) で置換されていてもよい。

【0021】

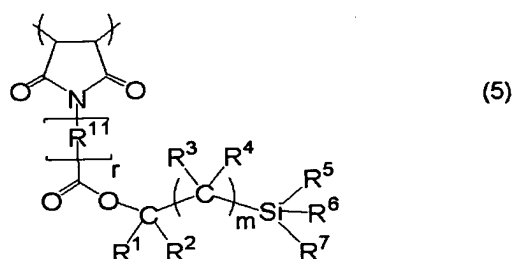
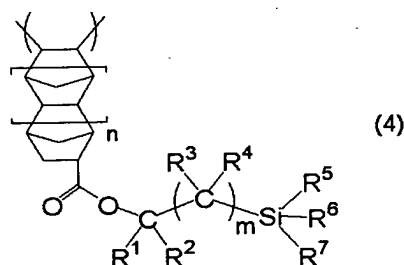
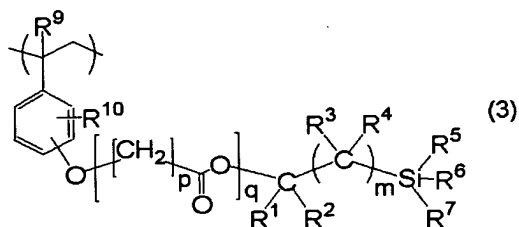
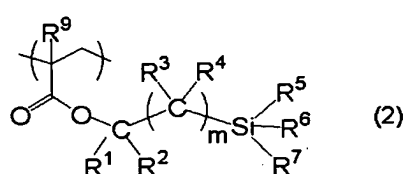
また、 $R^5 \sim R^7$ は、炭素数1~20、好ましくは1~10、更に好ましくは1~6の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化したアルキル基、又は炭素数6~20、好ましくは6~16、更に好ましくは6~12のアリールであり、 $R^5 \sim R^7$ は互いに同一であっても異なってもよい。この場合、上記アルキル基としては上記と同様のものが例示され、フッ素化されたアルキル基としては、これらアルキル基の水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換された基、例えばジフルオロメチル基、2, 2-ジフルオロエチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル基、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル基等が挙げられる。アリール基としては、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等が例示される。なお、 m は1又は2である。

【0022】

上記式(1)の珪素含有基は、カルボン酸、アルコール又はフェノールの水酸基の水素原子を置換した形態で含まれることが好ましく、特に本発明の高分子化合物は、下記一般式(2)~(5)で示されるいずれかの繰り返し単位を有することが好ましい。

【0023】

【化6】



【0024】

ここで、 $R^1 \sim R^7$ は上記と同様の意味を示す。また、 R^9 は水素原子、炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、又は $\text{CH}_2\text{CO}_2R^{12}$ を示す。 R^{10} は水素原子、又は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基を示す。 R^{11} は炭素数1～10の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキレン基を示す。 R^{12} は水素原子、又は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基を示す。 $0 \leq n \leq 5$ 、 $1 \leq p \leq 5$ 、 q 及び r はそれぞれ0又は1である。

【0025】

なお、上記炭素数1～20のアルキル基としては、上記と同様のものを例示することができ、好ましくは炭素数1～15、更に好ましくは1～6のものである。また、炭素数1～10のアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、シクロペンチレン基、ヘキシレン基、シクロヘキシレン基、オクチレン基等が例示され、好ましくは炭素数1～6、更に好ましくは1～3のものである。

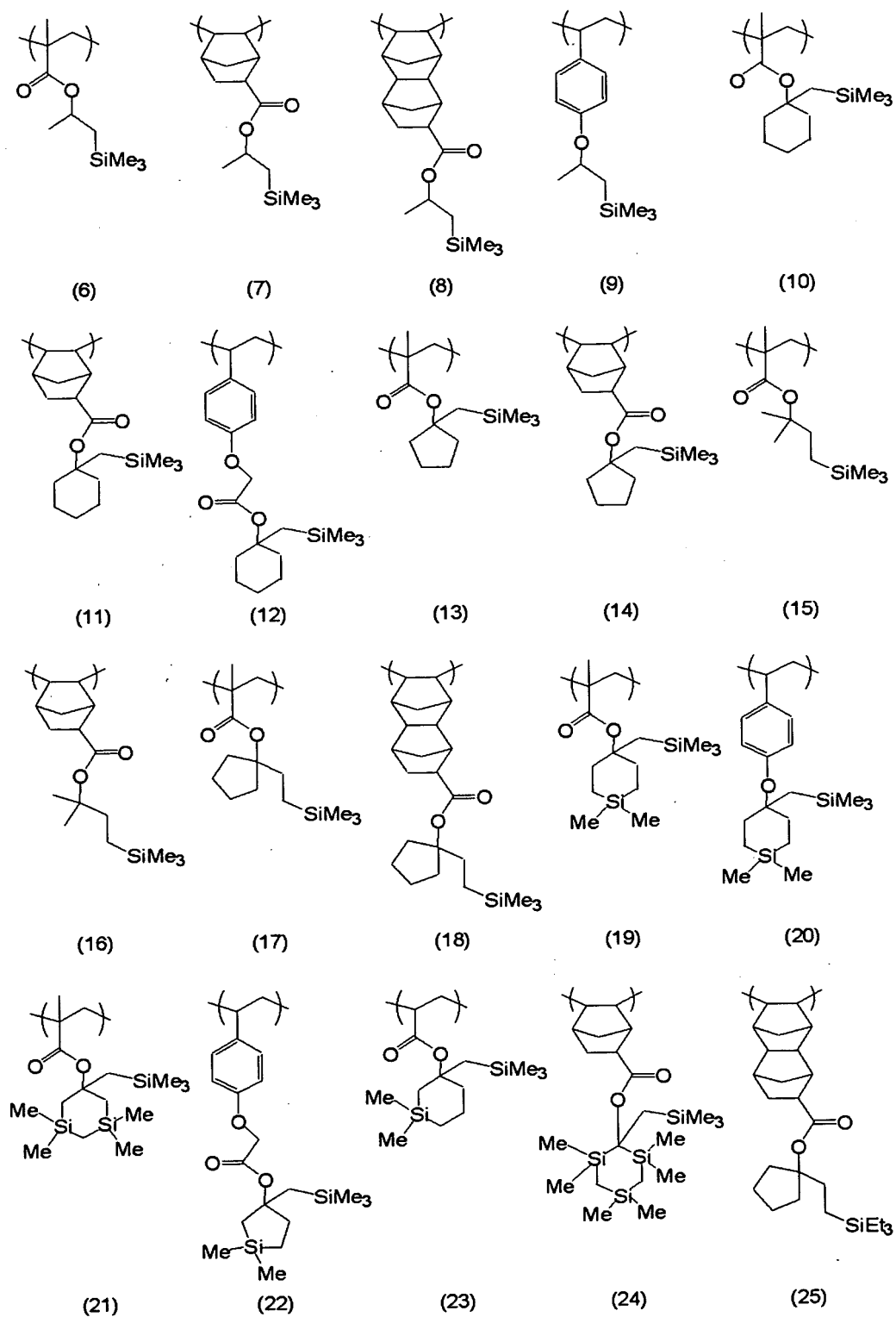
【0026】

本発明における一般式(2)～(5)で表される珪素含有酸不安定基を有する繰り返し単位を下記に例示する。なお、下記式において、Meはメチル基、Et

はエチル基を示す。

【0027】

【化7】

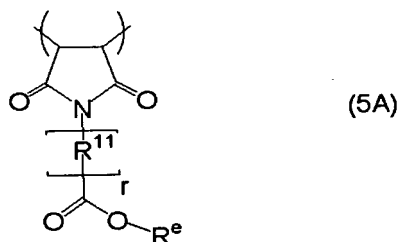
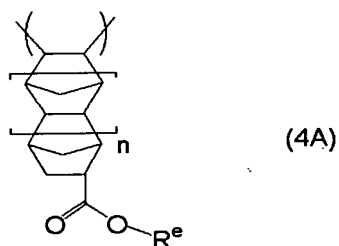
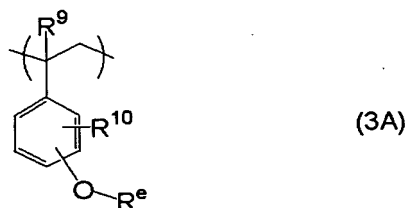
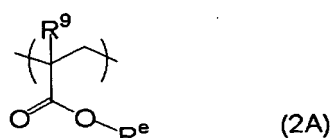


【0028】

本発明の珪素含有高分子化合物は、酸脱離性の珪素含有置換基を持つ繰り返し単位を含むが、更にコントラストを向上させる目的で、酸脱離性置換基を持つ繰り返し単位を含むこともできる。このものは、珪素含有酸脱離性置換基と同じく、カルボン酸、アルコール、フェノールの水酸基の水素原子を置換したものが好ましく、特に下記のいずれかの繰り返し単位を有するものが好ましい。

【0029】

【化8】



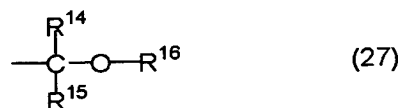
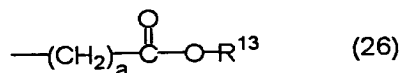
【0030】

(式中、 R^e は酸脱離性置換基を示し、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 n 、 r は上記と同様の意味を示す。)

酸脱離性置換基（酸不安定基）としては、種々選定されるが、特に下記式（26）、（27）で示される基、下記式（28）で示される炭素数4～40の三級アルキル基、炭素数4～20のオキソアルキル基等であることが好ましい。

【0031】

【化 9】



【0032】

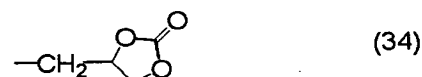
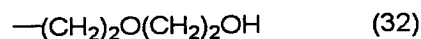
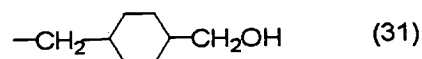
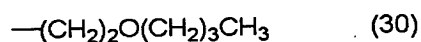
式(26)において、 R^{13} は炭素数4～20、好ましくは4～15の三級アルキル基、炭素数4～20のオキソアルキル基又は上記一般式(28)で示される基を示し、三級アルキル基として具体的には、tert-ブチル基、tert-アミル基、1,1-ジエチルプロピル基、1-エチルシクロペンチル基、1-ブチルシクロペンチル基、1-エチルシクロヘキシル基、1-ブチルシクロヘキシル基、1-エチル-2-シクロペンテニル基、1-エチル-2-シクロヘキセニル基、2-メチル-2-アダマンチル基等が挙げられ、オキソアルキル基として具体的には、3-オキソシクロヘキシル基、4-メチル-2-オキソオキサネ-4-イル基、5-メチル-5-オキソオキサラン-4-イル基等が挙げられる。 a は0～6の整数である。

【0033】

式(27)において、 R^{14} 、 R^{15} は水素原子又は炭素数1～18、好ましくは1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、2-エチルヘキシル基、n-オクチル基等を例示できる。 R^{16} は炭素数1～18、好ましくは1～10の酸素原子等のヘテロ原子を有してもよい1価の炭化水素基を示し、直鎖状、分岐状、環状のアルキル基、これらの水素原子の一部が水酸基、アルコキシ基、オキソ基、アミノ基、アルキルアミノ基等に置換されたものを挙げることができ、具体的には下記の置換アルキル基等が例示できる。

【0034】

【化10】



【0035】

R^{14} と R^{15} 、 R^{14} と R^{16} 、 R^{15} と R^{16} とは環を形成してもよく、環を形成する場合には R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} はそれぞれ炭素数1～18、好ましくは1～10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。

【0036】

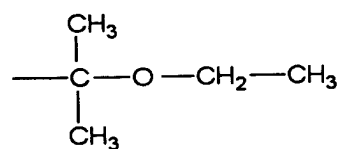
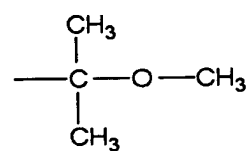
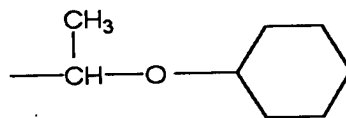
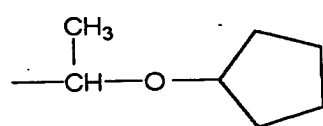
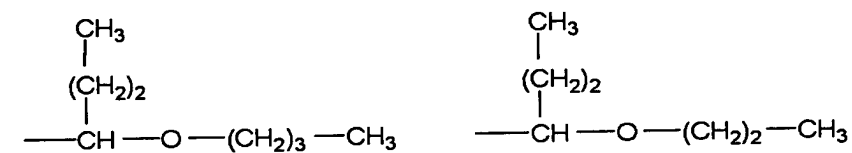
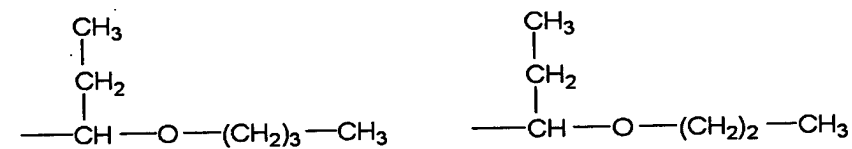
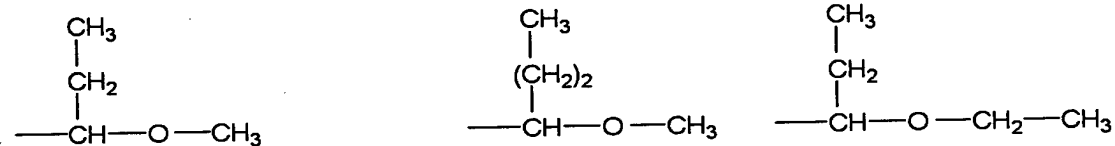
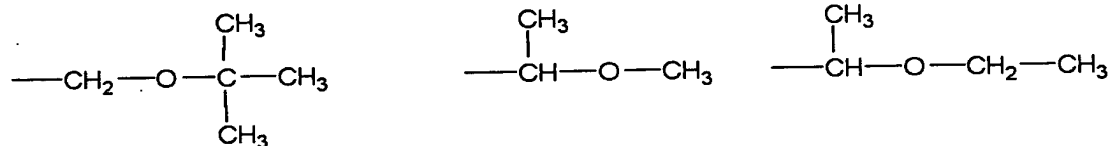
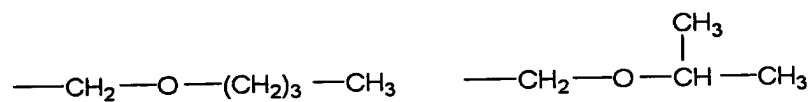
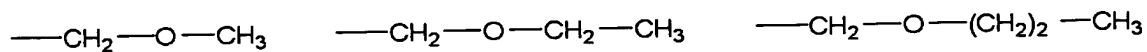
上記式(26)の酸不安定基としては、具体的にはtert-ブトキシカルボニル基、tert-ブトキシカルボニルメチル基、tert-アミロキシカルボニル基、tert-アミロキシカルボニルメチル基、1,1-ジエチルプロピルオキシカルボニル基、1,1-ジエチルプロピルオキシカルボニルメチル基、1-エチルシクロペンチルオキシカルボニル基、1-エチルシクロペンチルオキシカルボニルメチル基、1-エチル-2-シクロペンテニルオキシカルボニル基、1-エチル-2-シクロペンテニルオキシカルボニルメチル基、1-エトキシエトキシカルボニルメチル基、2-テトラヒドロピラニルオキシカルボニルメチル基、2-テトラヒドロフラニルオキシカルボニルメチル基等が例示できる。

【0037】

上記式(27)で示される酸不安定基のうち直鎖状又は分岐状のものとしては、具体的には下記の基が例示できる。

【0038】

【化 1 1】



【 0 0 3 9 】

上記式(27)で示される酸不安定基のうち環状のものとしては、具体的にはテトラヒドロフラン-2-イル基、2-メチルテトラヒドロフラン-2-イル基、テトラヒドロピラン-2-イル基、2-メチルテトラヒドロピラン-2-イル基等が例示できる。式(27)としては、エトキシエチル基、ブトキシエチル基、エトキシプロピル基が好ましい。

【0040】

次に、式(28)において R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} は炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基等の1価炭化水素基であり、酸素、硫黄、窒素、フッ素などのヘテロ原子を含んでもよく、 R^{17} と R^{18} 、 R^{17} と R^{19} 、 R^{18} と R^{19} とは互いに結合して環を結合してもよい。

【0041】

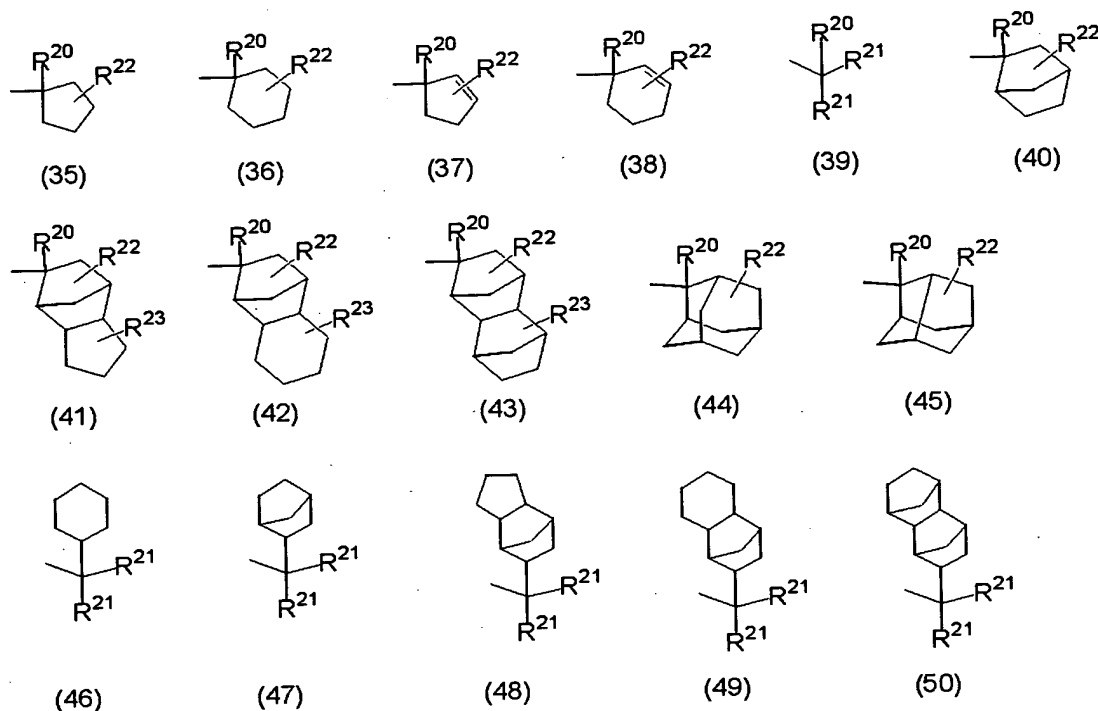
式(28)に示される三級アルキル基としては、tert-ブチル基、トリエチルカルビル基、1-エチルノルボニル基、1-メチルシクロヘキシル基、1-エチルシクロペンチル基、2-(2-メチル)アダマンチル基、2-(2-エチル)アダマンチル基、tert-アミル基等を挙げることができる。

【0042】

また三級アルキル基としては、下記に示す式(35)~(50)を具体的に挙げることもできる。

【0043】

【化 12】



【0044】

ここで、 R^{20} 、 R^{21} は炭素数1～6の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロプロピル基、シクロプロピルメチル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等を例示できる。 R^{22} は水素原子、炭素数1～6のヘテロ原子を含んでもよい1価炭化水素基、又は炭素数1～6のヘテロ原子を介してもよいアルキル基等の1価炭化水素基を示す。ヘテロ原子としては、酸素原子、硫黄原子、窒素原子を挙げることができ、 $-OH$ 、 $-OR$ (R は炭素数1～20、特に1～16のアルキル基、以下同じ)、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S(=O)-$ 、 $-NH_2$ 、 $-NHR$ 、 $-NR_2$ 、 $-NH-$ 、 $-NR-$ として含有又は介在することができる。

【0045】

R^{23} としては、水素原子、又は炭素数1～20、特に1～16のアルキル基、ヒドロキシアルキル基、アルコキシアルキル基、アルコキシ基又はアルコキシアルコキシ基などを挙げることができ、これらは直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよい。具体的には、メチル基、ヒドロキシメチル基、エチル基、ヒドロキシエ

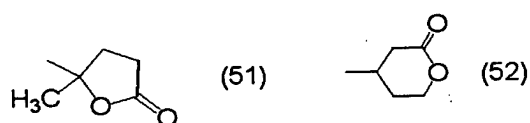
チル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、メトキシ基、メトキシメトキシ基、エトキシ基、*tert*-ブトキシ基等を例示できる。

【0046】

炭素数4～20のオキソアルキル基としては、3-オキソシクロヘキシル基、下記式で示される基が挙げられる。

【0047】

【化13】

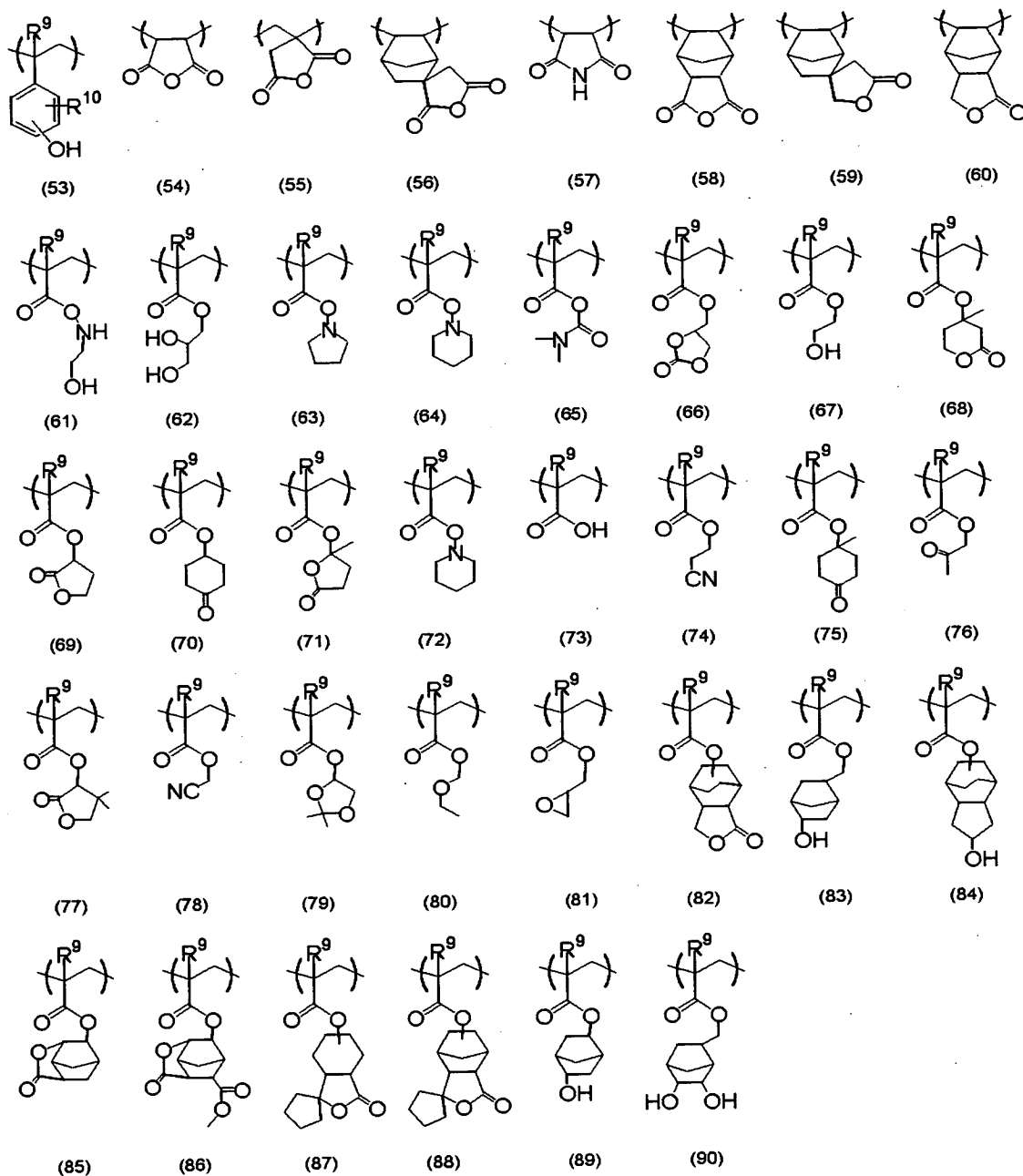


【0048】

本発明の高分子化合物は、密着性を向上させるため、無水物、エステル（ラクトン）、カーボネート、アルコール、アミド、ケトンなどの親水性置換基を含む繰り返し単位を含んでもよく、これには、例えば下記のようなものが挙げられる。

【0049】

【化 14】



【0050】

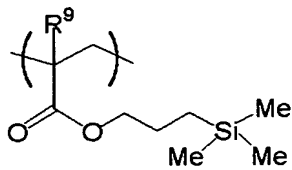
ここで、 R^9 、 R^{10} は前記定義に同じである。

【0051】

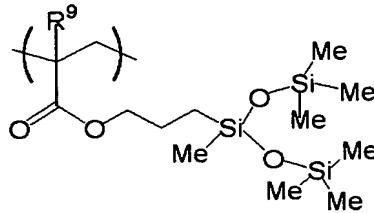
本発明の高分子化合物は、更に珪素含有率を上げて酸素プラズマに対するエッチング耐性を向上させる目的で下記に示す繰り返し単位を導入することもできる。

【0052】

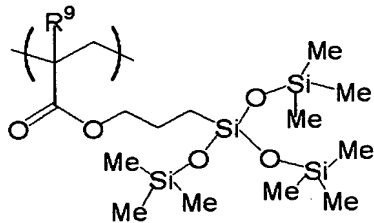
【化15】



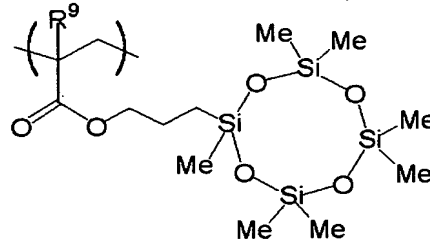
Si-1



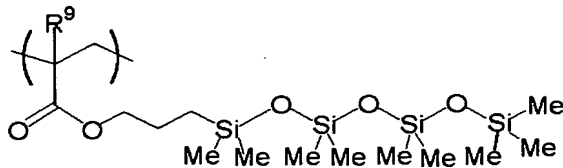
Si-2



Si-3



Si-4



Si-5

【0053】

ここで、 R^9 は前記定義に同じである。また、Meはメチル基を示す。

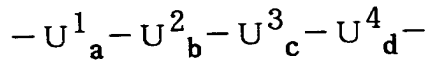
【0054】

本発明の高分子化合物を製造する場合、一般的には上記式(1)の珪素含有基を含むモノマー、好ましくは式(2)～(5)の単位を与えるモノマーの1種又は2種以上、必要により式(2A)～(5A)の単位を与えるモノマー、式(53)～(90)の単位を与えるモノマー、式(Si-1)～(Si-5)の単位を与えるモノマーの1種又は2種以上と溶媒を混合し、触媒を添加して、場合によっては加熱或いは冷却しながら重合反応を行う。重合反応は開始剤(或いは触媒)の種類、開始の方法(光、熱、放射線、プラズマなど)、重合条件(温度、圧力、濃度、溶媒、添加物)などによっても支配される。本発明の高分子化合物の重合においては、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリルなどのラジカルによって重合が開始されるラジカル重合、アルキルリチウムなどの触媒を用いたイオ

ン重合（アニオン重合）などが一般的である。これらの重合は、その常法に従って行うことができる。なお、上記式（2）～（5）の単位を与えるモノマーは、後述する合成例 1 に示す方法及びこれに準じた方法により合成することができる。

【0055】

本発明の高分子化合物は、



で示すことができ、この場合 U^1 は式（1）の珪素含有基を含む繰り返し単位、好ましくは式（2）～（5）の繰り返し単位、特に式（6）～（25）の繰り返し単位、 U^2 は式（2A）～（5A）の繰り返し単位、 U^3 は式（53）～（90）の繰り返し単位、 U^4 は式（Si-1）～（Si-5）の繰り返し単位である。

【0056】

また、 a は、 $0 < a \leq 1$ 、 $b \sim d$ は、 $0 \leq b < 1$ 、 $0 \leq c < 1$ 、 $0 \leq d < 1$ で、 $a + b + c + d = 1$ であるが、 a は好ましくは $0 < a \leq 0.9$ 、更に好ましくは $0.2 \sim 0.8$ であり、 b は好ましくは $0 \sim 0.5$ 、更に好ましくは $0 \sim 0.3$ 、 c は好ましくは $0 \sim 0.8$ 、更に好ましくは $0.1 \sim 0.6$ 、 d は好ましくは $0 \sim 0.5$ 、更に好ましくは $0 \sim 0.3$ である。

【0057】

本発明の高分子化合物は、重量平均分子量が $1,000 \sim 500,000$ 、特に $3,000 \sim 100,000$ であることが好ましい。

【0058】

本発明の高分子化合物は、レジスト材料のベースポリマーとして有効であり、本発明は、この高分子化合物を含むことを特徴とするレジスト材料を提供する。

【0059】

本発明のレジスト材料には、有機溶剤、酸発生剤、溶解阻止剤、塩基性化合物、必要に応じてその他の成分を含有することができる。

【0060】

ここで、本発明で使用される有機溶剤としては、酸発生剤、ベース樹脂、溶解

阻止剤等が溶解可能な有機溶媒であればいずれでもよい。このような有機溶剤としては、例えばシクロヘキサノン、メチル-2-n-アミルケトン等のケトン類、3-メトキシブタノール、3-メチル-3-メトキシブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール等のアルコール類、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸エチル、ピルビン酸エチル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、酢酸tert-ブチル、プロピオン酸tert-ブチル、プロピレングリコールモノtert-ブチルエーテルアセテート等のエステル類が挙げられ、これらの1種を単独で又は2種以上を混合して使用することができるが、これらに限定されるものではない。本発明では、これらの有機溶剤の中でもレジスト成分中の酸発生剤の溶解性が最も優れているジエチレングリコールジメチルエーテルや1-エトキシ-2-プロパノール、乳酸エチルの他、安全溶剤であるプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及びその混合溶剤が好ましく使用される。

【0061】

本発明で使用される酸発生剤としては、下記一般式(91)のオニウム塩、式(92)のジアソメタン誘導体、式(93)のグリオキシム誘導体、 β -ケトスルホン誘導体、ジスルホン誘導体、ニトロベンジルスルホネート誘導体、スルホン酸エステル誘導体、イミド-イルスルホネート誘導体等が挙げられる。

【0062】



(但し、 R^{24} は炭素数1~12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、炭素数6~12のアリール基又は炭素数7~12のアラルキル基を表し、 M^+ はヨードニウム、スルホニウムを表し、 K^- は非求核性対向イオンを表し、 b は2又は3である。)

R^{24} のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、シクロヘキシル基、2-オキソシクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。アリール基としてはフェニル基、p-メトキシフェニル基、m-メトキシフェニル基、o-メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、p-tert-ブトキシフェニル基、m-tert-ブトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、エチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、4-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基が挙げられる。アラルキル基としてはベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。 K^+ の非求核性対向イオンとしては塩化物イオン、臭化物イオン等のハライドイオン、トリフレート、1, 1, 1-トリフルオロエタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート等のフルオロアルキルスルホネート、トシレート、ベンゼンスルホネート、4-フルオロベンゼンスルホネート、1, 2, 3, 4, 5-ペンタフルオロベンゼンスルホネート等のアリールスルホネート、メシレート、ブタンスルホネート等のアルキルスルホネートが挙げられる。

【0063】

【化16】



【0064】

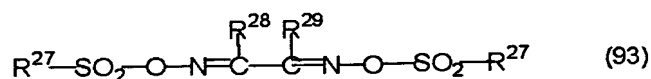
(但し、 R^{25} 、 R^{26} は炭素数1～12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、炭素数6～12のアリール基又はハロゲン化アリール基又は炭素数7～12のアラルキル基を表す。)

R^{25} 、 R^{26} のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、アミル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。ハロゲン化アルキル基としてはトリフルオロメチル基、1, 1, 1-トリフルオロエチル基、1, 1, 1-トリクロロエチル基、ノナフルオロブチル基等が挙げられる。アリール基としてはフェニル基、p-メトキシフェニル基、m-メトキシフェニル基、o-メトキシフェニル基、エトキシフェ

ニル基、p-tert-ブトキシフェニル基、m-tert-ブトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、エチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、4-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基が挙げられる。ハロゲン化アリール基としてはフルオロベンゼン基、クロロベンゼン基、1, 2, 3, 4, 5-ペンタフルオロベンゼン基等が挙げられる。アラルキル基としてはベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。

【0065】

【化17】



【0066】

(但し、 R^{27} 、 R^{28} 、 R^{29} は炭素数1～12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、炭素数6～12のアリール基又はハロゲン化アリール基又は炭素数7～12のアラルキル基を表す。また、 R^{28} 、 R^{29} は互いに結合して環状構造を形成してもよく、環状構造を形成する場合、 R^{28} 、 R^{29} はそれぞれ炭素数1～6の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を表す。)

R^{27} 、 R^{28} 、 R^{29} のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、ハロゲン化アリール基、アラルキル基としては、 R^{25} 、 R^{26} で説明したものと同様の基が挙げられる。なお、 R^{28} 、 R^{29} のアルキレン基としてはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基等が挙げられる。

【0067】

具体的には、例えばトリフルオロメタンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルヨードニウム、p-トルエンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、p-トルエンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ビス(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム

ム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス (p-tert-ブトキシフェニル) スルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸 (p-tert-ブトキシフェニル) ジフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ビス (p-tert-ブトキシフェニル) フェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリス (p-tert-ブトキシフェニル) スルホニウム、ノナフルオロブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、ブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリメチルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリメチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル (2-オキシシクロヘキシル) スルホニウム、p-トルエンスルホン酸シクロヘキシルメチル (2-オキシシクロヘキシル) スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム等のオニウム塩、ビス (ベンゼンスルホニル) ジアゾメタン、ビス (p-トルエンスルホニル) ジアゾメタン、ビス (キシレンスルホニル) ジアゾメタン、ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (シクロペンチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (n-ブチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (イソブチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (sec-ブチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (n-プロピルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (イソプロピルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (tert-ブチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (n-アミルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (イソアミルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (sec-アミルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (tert-アミルスルホニル) ジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-(tert-ブチルスルホニル) ジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-(tert-アミルスルホニル) ジアゾメタン、1-tert-アミルスルホニル-1-(tert-ブチルスルホニル) ジアゾメタン等のジアゾメタン誘導体、ビス-o-(p-トルエンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-o-(p-トルエンスルホニル)- α -ジフェニルグリオキシム、ビス-o-(p-トルエンスルホニル)- α -ジシクロ

ヘキシルグリオキシム、ビス- α -（ p -トルエンスルホニル）-2，3-ペンタンジオリグリオキシム、ビス- α -（ p -トルエンスルホニル）-2-メチル-3，4-ペンタンジオリグリオキシム、ビス- α -（ n -ブタンスルホニル）- α -ジメチルグリオキシム、ビス- α -（ n -ブタンスルホニル）- α -ジフェニルグリオキシム、ビス- α -（ n -ブタンスルホニル）-2，3-ペンタンジオリグリオキシム、ビス- α -（ n -ブタンスルホニル）-2-メチル-3，4-ペンタンジオリグリオキシム、ビス- α -（メタンスルホニル）- α -ジメチルグリオキシム、ビス- α -（トリフルオロメタンスルホニル）- α -ジメチルグリオキシム、ビス- α -（1，1，1-トリフルオロエタンスルホニル）- α -ジメチルグリオキシム、ビス- α -（tert-ブタンスルホニル）- α -ジメチルグリオキシム、ビス- α -（パーフルオロオクタンスルホニル）- α -ジメチルグリオキシム、ビス- α -（シクロヘキサンスルホニル）- α -ジメチルグリオキシム、ビス- α -（ベンゼンスルホニル）- α -ジメチルグリオキシム、ビス- α -（ p -フルオロベンゼンスルホニル）- α -ジメチルグリオキシム、ビス- α -（ p -tert-ブチルベンゼンスルホニル）- α -ジメチルグリオキシム、ビス- α -（キシレンスルホニル）- α -ジメチルグリオキシム、ビス- α -（カンファースルホニル）- α -ジメチルグリオキシム等のグリオキシム誘導体、2-（シクロヘキシルカルボニル）-2-（ p -トルエンスルホニル）プロパン、2-イソプロピルカルボニル-2-（ p -トルエンスルホニル）プロパン等の β -ケトスルホン誘導体、ジフェニルジスルホン、ジシクロヘキシルジスルホン等のジスルホン誘導体、 p -トルエンスルホン酸2，6-ジニトロベンジル、 p -トルエンスルホン酸2，4-ジニトロベンジル等のニトロベンジルスルホネート誘導体、1，2，3-トリス（メタンスルホニルオキシ）ベンゼン、1，2，3-トリス（トリフルオロメタンスルホニルオキシ）ベンゼン、1，2，3-トリス（ p -トルエンスルホニルオキシ）ベンゼン等のスルホン酸エステル誘導体、フタルイミド-イル-トリフレート、フタルイミド-イル-トリシレート、5-ノルボルネン-2，3-ジカルボキシイミド-イル-トリフレート、5-ノルボルネン-2，3-ジカルボキシイミド-イル-トリシレート、5-ノル

ボルネン-2, 3-ジカルボキシイミド-*n*-ブチルスルホネート等のイミド-*n*-ブチルスルホネート誘導体等が挙げられるが、トリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸 (*p*-*tert*-ブトキシフェニル) ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸 トリス (*p*-*tert*-ブトキシフェニル) スルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸 (*p*-*tert*-ブトキシフェニル) ジフェニルスルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸 トリス (*p*-*tert*-ブトキシフェニル) スルホニウム等のオニウム塩、ビス (ベンゼンスルホニル) ジアゾメタン、ビス (*p*-トルエンスルホニル) ジアゾメタン、ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (*n*-ブチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (イソブチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (*sec*-ブチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (*n*-プロピルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (イソプロピルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (*tert*-ブチルスルホニル) ジアゾメタン等のジアゾメタン誘導体、ビス-*o*- (*p*-トルエンスルホニル) - α -ジメチルグリオキシム、ビス-*o*- (*n*-ブタンスルホニル) - α -ジメチルグリオキシム等のグリオキシム誘導体が好ましく用いられる。なお、上記酸発生剤は1種を単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。オニウム塩は矩形性向上効果に優れ、ジアゾメタン誘導体及びグリオキシム誘導体は定在波低減効果に優れるが、両者を組み合わせることにより、プロファイルの微調整を行うことが可能である。

【0068】

酸発生剤の配合量は、全ベース樹脂100重量部に対して0.2~15重量部、特に0.5~8重量部とすることが好ましく、0.2重量部に満たないと露光時の酸発生量が少なく、感度及び解像力が劣る場合があり、15重量部を超えるとレジストの透過率が低下し、解像力が劣る場合がある。

【0069】

本発明で使用される溶解阻止剤としては、平均分子量が100~1,000、好ましくは150~800で、かつ分子内にフェノール性水酸基を2つ以上有する化合物の該フェノール性水酸基の水素原子を酸不安定基により全体として平均

0～100モル%の割合で置換した化合物又は分子内にカルボキシ基を有する化合物の該カルボキシ基の水素原子を上記式(1)で表される珪素含有基により全体として平均10～100モル%の割合で置換した化合物を配合する。

【0070】

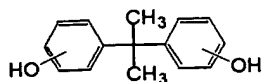
なお、フェノール性水酸基の水素原子の酸不安定基による置換率は、平均でフェノール性水酸基全体の0モル%以上、好ましくは30モル%以上であり、その上限は100モル%、より好ましくは80モル%である。カルボキシ基の水素原子の酸不安定基による置換率は、平均でカルボキシ基全体の50モル%以上、好ましくは70モル%以上であり、その上限は100モル%である。

【0071】

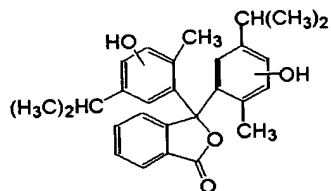
この場合、かかるフェノール性水酸基を2つ以上有する化合物又はカルボキシ基を有する化合物としては、下記式(D1)～(D14)で示されるものが好ましい。

【0072】

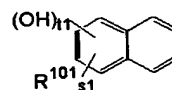
【化 1 8】



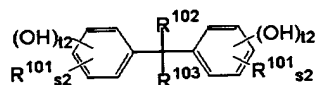
D1



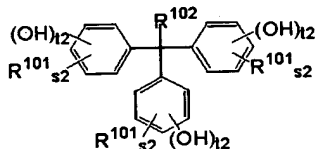
D2



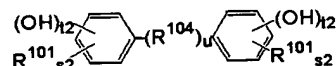
D3



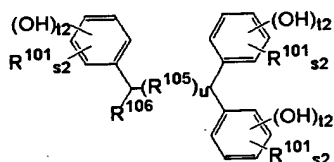
D4



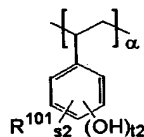
D5



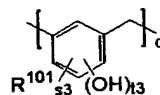
D6



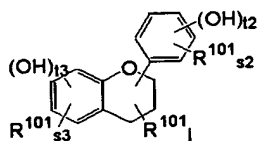
D7



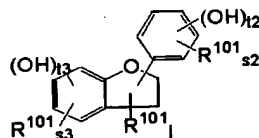
D8



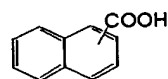
D9



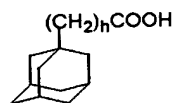
D10



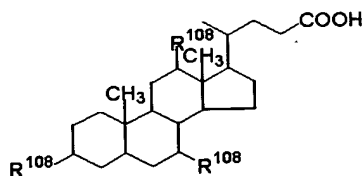
D11



D12



D13



D14

【0073】

但し、式中 R^{101} 、 R^{102} はそれぞれ水素原子、又は炭素数 1～8 の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル基を示す。 R^{103} は水素原子、又は炭素数 1～8 の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル基、或いは $-(R^{107})_hC$

OOHを示す。 R^{104} は $-(CH_2)_i-$ ($i=2\sim 10$)、炭素数6~10のアリーレン基、カルボニル基、スルホニル基、酸素原子又は硫黄原子を示す。 R^{105} は炭素数1~10のアルキレン基、炭素数6~10のアリーレン基、カルボニル基、スルホニル基、酸素原子又は硫黄原子を示す。 R^{106} は水素原子、炭素数1~8の直鎖状又は分岐状のアルキル基、アルケニル基、又はそれぞれ水酸基で置換されたフェニル基又はナフチル基を示す。 R^{107} は炭素数1~10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。 R^{108} は水素原子又は水酸基を示す。 j は0~5の整数である。 u 、 h は0又は1である。 s_1 、 t_1 、 s_2 、 t_2 、 s_3 、 t_3 はそれぞれ $s_1+t_1=8$ 、 $s_2+t_2=5$ 、 $s_3+t_3=4$ を満足し、かつ各フェニル骨格中に少なくとも1つの水酸基を有するような数である。 α は式(D8)、(D9)の化合物の分子量を100~1,000とする数である。

【0074】

上記式中 R^{101} 、 R^{102} としては、例えば水素原子、メチル基、エチル基、ブチル基、プロピル基、エチニル基、シクロヘキシル基、 R^{103} としては、例えば R^{101} 、 R^{102} と同様なもの、或いは $-COOH$ 、 $-CH_2COOH$ 、 R^{104} としては、例えばエチレン基、フェニレン基、カルボニル基、スルホニル基、酸素原子、硫黄原子等、 R^{105} としては、例えばメチレン基、或いは R^{104} と同様なもの、 R^{106} としては例えば水素原子、メチル基、エチル基、ブチル基、プロピル基、エチニル基、シクロヘキシル基、それぞれ水酸基で置換されたフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

【0075】

本発明で使用される塩基性化合物は、酸発生剤より発生する酸がレジスト膜中に拡散する際の拡散速度を抑制することができる化合物が適しており、このような塩基性化合物の配合により、レジスト膜中での酸の拡散速度が抑制されて解像度が向上し、露光後の感度変化を抑制したり、基板や環境依存性を少なくし、露光余裕度やパターンプロファイル等を向上することができる(特開平5-232706号、同5-249683号、同5-158239号、同5-249662号、同5-257282号、同5-289322号、同5-289340号公報等記載)。

【0076】

このような塩基性化合物としては、第一級、第二級、第三級の脂肪族アミン類、混成アミン類、芳香族アミン類、複素環アミン類、カルボキシ基を有する含窒素化合物、スルホニル基を有する含窒素化合物、ヒドロキシ基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物、アミド誘導体、イミド誘導体等が挙げられるが、特に脂肪族アミンが好適に用いられる。

【0077】

具体的には、第一級の脂肪族アミン類として、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、*n*-プロピルアミン、イソプロピルアミン、*n*-ブチルアミン、イソブチルアミン、*sec*-ブチルアミン、*tert*-ブチルアミン、ペンチルアミン、*tert*-アミルアミン、シクロペンチルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ドデシルアミン、セチルアミン、メチレンジアミン、エチレンジアミン、テトラエチレンペンタミン等が例示され、第二級の脂肪族アミン類として、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジ-*sec*-ブチルアミン、ジペンチルアミン、ジシクロペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシルアミン、ジドデシルアミン、ジセチルアミン、*N*、*N*-ジメチルメチレンジアミン、*N*、*N*-ジメチルエチレンジアミン、*N*、*N*-ジメチルテトラエチレンペンタミン等が例示され、第三級の脂肪族アミン類として、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-*n*-プロピルアミン、トリイソプロピルアミン、トリ-*n*-ブチルアミン、トリイソブチルアミン、トリ-*sec*-ブチルアミン、トリペンチルアミン、トリシクロペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリシクロヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、トリノニルアミン、トリデシルアミン、トリドデシルアミン、トリセチルアミン、*N*、*N*、*N'*、*N'*-テトラメチルメチレンジアミン、*N*、*N*、*N'*、*N'*-テトラメチルエチレンジアミン、*N*、*N*、*N'*、*N'*-テトラメチルテトラエチレンペンタミン等が例

示される。

【0078】

また、混成アミン類としては、例えばジメチルエチルアミン、メチルエチルプロピルアミン、ベンジルアミン、フェネチルアミン、ベンジルジメチルアミン等が例示される。芳香族アミン類及び複素環アミン類の具体例としては、アニリン誘導体（例えばアニリン、N-メチルアニリン、N-エチルアニリン、N-プロピルアニリン、N, N-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、エチルアニリン、プロピルアニリン、トリメチルアニリン、2-ニトロアニリン、3-ニトロアニリン、4-ニトロアニリン、2, 4-ジニトロアニリン、2, 6-ジニトロアニリン、3, 5-ジニトロアニリン、N, N-ジメチルトルイジン等）、ジフェニル（p-トリル）アミン、メチルジフェニルアミン、トリフェニルアミン、フェニレンジアミン、ナフチルアミン、ジアミノナフタレン、ピロール誘導体（例えばピロール、2H-ピロール、1-メチルピロール、2, 4-ジメチルピロール、2, 5-ジメチルピロール、N-メチルピロール等）、オキサゾール誘導体（例えばオキサゾール、イソオキサゾール等）、チアゾール誘導体（例えばチアゾール、イソチアゾール等）、イミダゾール誘導体（例えばイミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール等）、ピラゾール誘導体、フラザン誘導体、ピロリン誘導体（例えばピロリン、2-メチル-1-ピロリン等）、ピロリジン誘導体（例えばピロリジン、N-メチルピロリジン、ピロリジノン、N-メチルピロリドン等）、イミダゾリン誘導体、イミダゾリジン誘導体、ピリジン誘導体（例えばピリジン、メチルピリジン、エチルピリジン、プロピルピリジン、ブチルピリジン、4-(1-ブチルペンチル)ピリジン、ジメチルピリジン、トリメチルピリジン、トリエチルピリジン、フェニルピリジン、3-メチル-2-フェニルピリジン、4-tert-ブチルピリジン、ジフェニルピリジン、ベンジルピリジン、メトキシピリジン、ブトキシピリジン、ジメトキシピリジン、1-メチル-2-ピリジン、4-ピロリジノピリジン、1-メチル-4-フェニルピリジン、2-(1-エチルプロピル)ピリジン、アミノピリジン、ジメチルアミノピリジン等）、ピリダジン誘導体、ピリミジン誘導体、ピラジン誘導体、ピラゾリン誘

導体、ピラゾリジン誘導体、ピペリジン誘導体、ピペラジン誘導体、モルホリン誘導体、インドール誘導体、イソインドール誘導体、1H-インダゾール誘導体、インドリン誘導体、キノリン誘導体（例えばキノリン、3-キノリンカルボニトリル等）、イソキノリン誘導体、シンノリン誘導体、キナゾリン誘導体、キノキサリン誘導体、フタラジン誘導体、プリン誘導体、プテリジン誘導体、カルバゾール誘導体、フェナントリジン誘導体、アクリジン誘導体、フェナジン誘導体、1,10-フェナントロリン誘導体、アデニン誘導体、アデノシン誘導体、グアニン誘導体、グアノシン誘導体、ウラシル誘導体、ウリジン誘導体等が例示される。

【0079】

更に、カルボキシ基を有する含窒素化合物としては、例えばアミノ安息香酸、インドールカルボン酸、アミノ酸誘導体（例えばニコチン酸、アラニン、アルギニン、アスパラギン酸、グルタミン酸、グリシン、ヒスチジン、イソロイシン、グリシルロイシン、ロイシン、メチオニン、フェニルアラニン、スレオニン、リジン、3-アミノピラジン-2-カルボン酸、メトキシアラニン等）等が例示され、スルホニル基を有する含窒素化合物として3-ピリジンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸ピリジニウム等が例示され、ヒドロキシ基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物としては、2-ヒドロキシピリジン、アミノクレゾール、2,4-キノリンジオール、3-インドールメタノールヒドレート、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N,N-ジエチルエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、2,2'-イミノジエタノール、2-アミノエタノール、3-アミノ-1-プロパノール、4-アミノ-1-ブタノール、4-(2-ヒドロキシエチル)モルホリン、2-(2-ヒドロキシエチル)ピリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン、1-[2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチル]ピペラジン、ピペリジンエタノール、1-(2-ヒドロキシエチル)ピロリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリジノン、3-ピペリジノ-1,2-プロパンジオール、3-ピロリジノ-1,2-プロパンジオール、8-ヒドロキシユロリジン、3-クイヌクリジノ-

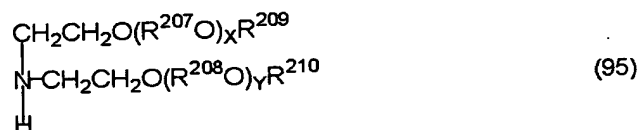
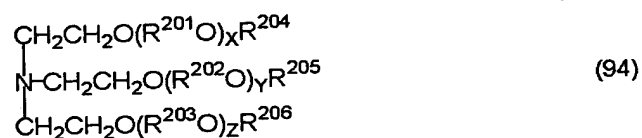
ル、3-トロパノール、1-メチル-2-ピロリジンエタノール、1-アジリジンエタノール、N-(2-ヒドロキシエチル)フタルイミド、N-(2-ヒドロキシエチル)イソニコチンアミド等が例示される。アミド誘導体としては、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド等が例示される。イミド誘導体としては、フタルイミド、サクシンイミド、マレイミド等が例示される。

【0080】

更に、下記一般式(94)及び(95)で示される塩基性化合物を配合することとできる。

【0081】

【化19】



【0082】

(式中、 R^{201} 、 R^{202} 、 R^{203} 、 R^{207} 、 R^{208} はそれぞれ独立して直鎖状、分岐鎖状又は環状の炭素数1～20のアルキレン基、 R^{204} 、 R^{205} 、 R^{206} 、 R^{209} 、 R^{210} は水素原子、炭素数1～20のアルキル基又はアミノ基を示し、 R^{204} と R^{205} 、 R^{205} と R^{206} 、 R^{204} と R^{206} 、 R^{204} と R^{205} と R^{206} 、 R^{209} と R^{210} はそれぞれ結合して環を形成してもよい。X、Y、Zはそれぞれ0～20の整数を示す。但し、X、Y、Z=0のとき、 R^{204} 、 R^{205} 、 R^{206} 、 R^{209} 、 R^{210} は水素原子を含まない。)

ここで、 R^{201} 、 R^{202} 、 R^{203} 、 R^{207} 、 R^{208} のアルキレン基としては、炭素数1～20、好ましくは1～10、更に好ましくは1～8のものであり、具体的には、メチレン基、エチレン基、n-プロピレン基、イソプロピレン基、n-ブ

チレン基、イソブチレン基、*n*-ペンチレン基、イソペンチレン基、ヘキシレン基、ノニレン基、デシレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基等が挙げられる。

【0083】

また、 R^{204} 、 R^{205} 、 R^{206} 、 R^{209} 、 R^{210} のアルキル基としては、炭素数1～20、好ましくは1～8、更に好ましくは1～6のものであり、これらは直鎖状、分岐状、環状のいずれであってもよい。具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、ヘキシル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、トリデシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

【0084】

更に、 R^{204} と R^{205} 、 R^{205} と R^{206} 、 R^{204} と R^{206} 、 R^{204} と R^{205} と R^{206} 、 R^{209} と R^{210} が環を形成する場合、その環の炭素数は1～20、より好ましくは1～8、更に好ましくは1～6であり、またこれらの環は炭素数1～6、特に1～4のアルキル基が分岐していてもよい。

【0085】

X、Y、Zはそれぞれ0～20の整数であり、より好ましくは1～10、更に好ましくは1～8の整数である。

【0086】

上記(94)、(95)の化合物として具体的には、トリス{2-(メトキシメトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(メトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス[2-((2-メトキシエトキシ)メトキシ)エチル]アミン、トリス{2-(2-メトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-メトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-エトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-エトキシプロポキシ)エチル}アミン、トリス[2-((2-ヒドロキシエトキシ)エトキシ)エチル]アミン、4, 7, 13, 16, 21, 24-ヘキサオキサー-1, 10-ジアザビシクロ[8. 8. 8]ヘキサコサン、4, 7, 13, 18-テトラオキサー-1, 10-ジアザビシクロ[8.

5. 5] エイコサン、1, 4, 10, 13-テトラオキサー7, 16-ジアザビシクロオクタデカン、1-アザ-12-クラウン-4、1-アザ-15-クラウン-5、1-アザ-18-クラウン-6等が挙げられる。特に第三級アミン、アニリン誘導体、ピロリジン誘導体、ピリジン誘導体、キノリン誘導体、アミノ酸誘導体、ヒドロキシ基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物、アミド誘導体、イミド誘導体、トリス〔2-(メトキシメトキシ)エチル〕アミン、トリス〔2-(2-メトキシエトキシ)エチル〕アミン、トリス〔2-{(2-メトキシエトキシ)メチル}エチル〕アミン、1-アザ-15-クラウン-5等が好ましい。

【0087】

なお、上記塩基性化合物は1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができ、その配合量は全ベース樹脂100重量部に対して0.01~2重量部、特に0.01~1重量部が好適である。配合量が0.01重量部より少ないと配合効果がなく、2重量部を超えると感度が低下しすぎる場合がある。

【0088】

本発明のレジスト材料には、上記成分以外に任意成分として塗布性を向上させるために慣用されている界面活性剤を添加することができる。なお、任意成分の添加量は、本発明の効果を妨げない範囲で通常量とすることができる。

【0089】

ここで、界面活性剤としては非イオン性のものが好ましく、パーフルオロアルキルポリオキシエチレンエタノール、フッ素化アルキルエステル、パーフルオロアルキルアミンオキサイド、含フッ素オルガノシロキサン系化合物等が挙げられる。例えばフロラード「FC-430」、「FC-431」（いずれも住友スリーエム（株）製）、サーフロン「S-141」、「S-145」、「S-381」、「S-383」（いずれも旭硝子（株）製）、ユニダイン「DS-401」、「DS-403」、「DS-451」（いずれもダイキン工業（株）製）、メガファック「F-8151」、「F-171」、「F-172」、「F-173」、「F-177」（大日本インキ工業（株）製）、「X-70-092」、「X-70-093」（いずれも信越化学工業（株）製）等を挙げることができる。

。好ましくは、フロラド「FC-430」（住友スリーエム（株）製）、「X-70-093」（信越化学工業（株）製）が挙げられる。

【0090】

本発明のレジスト材料を使用してパターンを形成するには、公知のリソグラフィ技術を採用して行うことができ、例えばシリコンウエハー等の基板上にスピニング等の手法で膜厚が $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$ となるように塗布し、これをホットプレート上で $60 \sim 200^\circ\text{C}$ 、10秒～10分間、好ましくは $80 \sim 150^\circ\text{C}$ 、30秒～5分間プリバークする。次いで目的のパターンを形成するためのマスクを上記のレジスト膜上にかざし、波長 300 nm 以下の遠紫外線、エキシマレーザー、X線等の高エネルギー線もしくは電子線を露光量 $1 \sim 200 \text{ mJ/cm}^2$ 程度、好ましくは $10 \sim 100 \text{ mJ/cm}^2$ 程度となるように照射した後、ホットプレート上で $60 \sim 150^\circ\text{C}$ 、10秒～5分間、好ましくは $80 \sim 130^\circ\text{C}$ 、30秒～3分間ポストエクスポージャバーク（PEB）する。更に、 $0.1 \sim 5\%$ 、好ましくは $2 \sim 3\%$ のテトラメチルアンモニウムハイドロオキシド（TMAH）等のアルカリ水溶液の現像液を用い、10秒～3分間、好ましくは30秒～2分間、浸漬（dip）法、パドル（puddle）法、スプレー（spray）法等の常法により現像することにより基板上に目的のパターンが形成される。なお、本発明材料は、特に高エネルギー線の中でも $120 \sim 254 \text{ nm}$ の遠紫外線又はエキシマレーザー、特に 248 nm のKrF、 193 nm のArFなどのエキシマレーザー、X線及び電子線による微細パターンニングに最適である。また、上記範囲を上限及び下限から外れる場合は、目的のパターンを得ることができない場合がある。

【0091】

【発明の効果】

本発明のレジスト材料は、高エネルギー線に感応し、 300 nm 以下の波長における感度、解像性、酸素プラズマエッチング耐性に優れている。従って、本発明の高分子化合物及びレジスト材料は、これらの特性より、特に優れた2層レジスト用の材料となり得るもので、微細でしかも基板に対して垂直なパターンを容易に形成でき、このため超LSI製造用の微細パターン形成材料として好適であ

る。

【0092】

【実施例】

以下、合成例及び実施例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記例に制限されるものではない。なお、下記例でMeはメチル基、Etはエチル基を示す。

【0093】

【合成例】

下記合成方法に従って珪素含有モノマーを合成した。

【0094】

【合成例1-1】 monomer 1の合成

マグネシウム36.5gとTHF350mlをフラスコに収め、クロロメチルトリメチルシラン184gをTHF250mlで希釈した溶液を、50℃にて滴下した。滴下終了後、65℃にて1時間攪拌した後、20℃以下にて、アセトアルデヒド66.1gを滴下した。室温で1時間攪拌した後、塩化アンモニウム水溶液を加え、加水分解した。通常の後処理操作を行い、158.7gの1-トリメチルシリル-2-プロパノールを得た（収率70%）。

【0095】

119.8gの1-トリメチルシリル-2-プロパノールを塩化メチレン500mlに溶解した。このものに氷冷下、91.6gのトリエチルアミン、次いで113.5gのメタクリル酸クロリドを滴下した。室温で5時間攪拌後、水を加え、通常の後処理操作を行った。減圧蒸留を行い、135.9gのメタクリル酸1-トリメチルシリル-2-プロピル（monomer 1）を得た（収率75%）。

【0096】

沸点 75~77℃/1.33×10³Pa

¹H-NMR (270MHz, CDCl₃) σ : 0.03 (s, 9H)、0.87~1.14 (m, 2H)、1.28 (d, 3H)、1.92 (s, 3H)、5.04~5.16 (m, 1H)、5.51 (m, 1H)、6.05 (m, 1H)

)

IR: 2956、2898、1716、1637、1317、1295、1251、1168、1132、1124、863、838 cm^{-1}

【合成例1-2】 monomer 2の合成

合成例1-1と同様な方法により、5-ノルボルネン-2-カルボン酸1-トリメチルシリル-2-プロピル (monomer 2) を合成した。

【0097】

【合成例1-3】 monomer 3の合成

合成例1-1と同様な方法により、8-テトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] ドデセン-3-カルボン酸1-トリメチルシリル-2-プロピル (monomer 3) を合成した。

【0098】

【合成例1-4】 monomer 4の合成

合成例1-1と同様な方法により、p-(1-トリメチルシリル-2-プロポキシ) スチレン (monomer 4) を合成した。

【0099】

【合成例1-5】 monomer 5の合成

マグネシウム27.9gとTHF250mlをフラスコに収め、クロロメチルトリメチルシラン135gをTHF150mlで希釈した溶液を、50℃にて滴下した。滴下終了後、65℃にて1時間攪拌した後、20℃以下にて、シクロヘキサノン98.1gを滴下した。室温で1時間攪拌した後、塩化アンモニウム水溶液を加え、加水分解した。通常の後処理操作を行い、減圧蒸留により、141.6gの1-トリメチルシリルメチルシクロヘキサノールを得た (収率76%)

【0100】

沸点 60~62℃/66.6Pa

¹H-NMR (270MHz, CDCl₃) σ : 0.06 (s, 9H)、0.95 (s, 2H)、1.24 (s, 2H)、1.43~1.59 (m, 10H)

IR: 3471、2933、2859、1448、1247、968、948

、863、838 cm^{-1}

10.0 gの1-トリメチルシリルメチルシクロヘキサノールを塩化メチレン50 mlに溶解した。このものに氷冷下、7.8 gのメタクリル酸クロリド、次いで9.8 gのトリエチルアミンを滴下した。室温で20時間攪拌後、水を加え、通常の後処理操作を行った。減圧蒸留を行い、10.8 gのメタクリル酸1-トリメチルシリルメチルシクロヘキシル (monomer 5) を得た (収率79%)。

【0101】

沸点 78~81℃/53.3 Pa

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz、 CDCl_3) σ : 0.16 (s、9H)、1.12~1.65 (m、10H)、1.91 (t、3H)、2.25~2.32 (m、2H)、5.48 (m、1H)、6.03 (m、1H)

IR: 2933、2859、1712、1637、1326、1309、1249、1178、1159、1126、858、840 cm^{-1}

【合成例1-6】 monomer 6の合成

合成例1-5と同様な方法により、5-ノルボルネン-2-カルボン酸1-トリメチルシリルメチルシクロヘキシル (monomer 6) を合成した。

【0102】

【合成例1-7】 monomer 7の合成

合成例1-5と同様な方法により、p-ビニルフェノキシ酢酸1-トリメチルシリルメチルシクロヘキシル (monomer 7) を合成した。

【0103】

【合成例1-8】 monomer 8の合成

マグネシウム14.6 gとTHF 120 mlをフラスコに収め、クロロメチルトリメチルシラン67.5 gをTHF 70 mlで希釈した溶液を、50℃にて滴下した。滴下終了後、65℃にて1時間攪拌した後、20℃以下にて、シクロペンタノン42.1 gを滴下した。室温で1時間攪拌した後、塩化アンモニウム水溶液を加え、加水分解した。通常の後処理操作を行い、減圧蒸留により、70.6 gの1-トリメチルシリルメチルシクロペンタノールを得た (収率82%)。

【0104】

34. 5 gの1-トリメチルシリルメチルシクロペンタノールを塩化メチレン160 mlに溶解した。このものに氷冷下、29.3 gのメタクリル酸クロリド、次いで30.4 gのトリエチルアミンを滴下した。室温で20時間攪拌後、水を加え、通常の後処理操作を行った。減圧蒸留を行い、39.9 gのメタクリル酸1-トリメチルシリルメチルシクロペンチル (monomer 8) を得た (収率83%)。

【0105】

[合成例1-9] monomer 9の合成

合成例1-8と同様な方法により、5-ノルボルネン-2-カルボン酸1-トリメチルシリルメチルシクロペンチル (monomer 9) を合成した。

【0106】

[合成例1-10] monomer 10の合成

1MメチルマグネシウムクロリドのTHF溶液300 mlをフラスコに収め、50℃以下にて、3-トリメチルシリルプロパン酸エチル17.4 gを滴下した。室温で1時間攪拌した後、塩化アンモニウム水溶液を加え、加水分解した。通常の後処理操作を行い、減圧蒸留により、14.1 gの2-メチル-4-トリメチルシリル-2-ブタノールを得た (収率88%)。

【0107】

沸点 85~88℃/3.33×10³Pa

¹H-NMR (270MHz, CDCl₃) σ : 0.00 (s, 9H)、0.45~0.51 (m, 2H)、1.18 (s, 6H)、1.36~1.44 (m, 3H)

IR: 3378、2954、2921、2900、1376、1247、1186、904、885、863、835 cm⁻¹

9. 5 gの2-メチル-4-トリメチルシリル-2-ブタノールを塩化メチレン50 mlに溶解した。このものに氷冷下、9.8 gのメタクリル酸クロリド、次いで12.0 gのトリエチルアミンを滴下した。室温で20時間攪拌後、水を加え、通常の後処理操作を行った。減圧蒸留を行い、11.2 gのメタクリル酸

2-メチル-4-トリメチルシリル-2-ブチル (monomer 10) を得た (収率 83%)。

【0108】

沸点 71~73℃/3.33×10²Pa

¹H-NMR (270MHz, CDCl₃) σ : 0.00 (s, 9H)、0.44~0.51 (m, 2H)、1.45 (s, 6H)、1.68~1.75 (m, 2H)、1.89 (s, 3H)、5.45 (m, 1H)、5.98 (m, 1H)

IR: 2954、2929、1714、1639、1332、1302、1249、1168、1147、1126、862、835 cm⁻¹

【合成例 1-11】 monomer 11 の合成

合成例 1-10 と同様な方法により、5-ノルボルネン-2-カルボン酸 2-メチル-4-トリメチルシリル-2-ブチル (monomer 11) を合成した。

【0109】

【合成例 1-12】 monomer 12 の合成

マグネシウム 9.82 g と THF 150 ml をフラスコに収め、1,4-ジブロモブタン 43.5 g を THF 50 ml で希釈した溶液を、50℃にて滴下した。滴下終了後、65℃にて1時間攪拌した後、50℃以下にて、3-トリメチルシリルプロパン酸エチル 23.5 g を滴下した。室温で1時間攪拌した後、塩化アンモニウム水溶液を加え、加水分解した。通常の後処理操作を行い、減圧蒸留により、23.6 g の 1-(2-トリメチルシリルエチル)シクロペンタノールを得た (収率 94%)。

【0110】

沸点 71~72℃/53.3 Pa

¹H-NMR (270MHz, CDCl₃) σ : 0.00 (s, 9H)、0.50~0.57 (m, 2H)、1.29 (s, 1H)、1.48~1.67 (m, 8H)、1.72~1.87 (m, 2H)

IR: 3372、2954、1247、1245、991、896、862、

836 cm⁻¹

12.0 g の 1-(2-トリメチルシリルエチル)シクロペンタノールを塩化メチレン 60 ml に溶解した。このものに氷冷下、11.8 g のメタクリル酸クロリド、次いで 14.3 g のトリエチルアミンを滴下した。室温で 20 時間攪拌後、水を加え、通常の後処理操作を行った。減圧蒸留を行い、14.0 g のメタクリル酸 1-(2-トリメチルシリルエチル)シクロペンチル (monomer 12) を得た (収率 85%)。

【0111】

沸点 74~75℃/40.0 Pa

¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃) σ : 0.16 (s, 9H)、1.12~1.65 (m, 10H)、1.91 (t, 3H)、2.25~2.32 (m, 2H)、5.48 (m, 1H)、6.03 (m, 1H)

IR: 2933、2859、1712、1637、1326、1309、1249、1178、1159、1126、858、840 cm⁻¹

【合成例 1-13】 monomer 13 の合成

合成例 1-12 と同様な方法により、8-テトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] ドデセン-3-カルボン酸 1-(2-トリメチルシリルエチル)シクロペンチル (monomer 13) を合成した。

【0112】

類似の反応又は、公知の方法により以下のモノマー (monomer 14~20) を合成した。

【0113】

【合成例 1-14】 monomer 14 の合成

メタクリル酸 1-トリメチルシリルメチル-4,4-ジメチル-4-シラシクロヘキシル

【合成例 1-15】 monomer 15 の合成

p-(1-トリメチルシリルメチル-4,4-ジメチル-4-シラシクロヘキシルオキシ) スチレン

【合成例 1-16】 monomer 16 の合成

メタクリル酸 1-トリメチルシリルメチル-3, 3, 5, 5-テトラメチル-
3, 5-ジシクロヘキシル

[合成例 1-17] monomer 17 の合成

p-ビニルフェノキシ酢酸 1-トリメチルシリルメチル-3, 3-ジメチル-
3-シクロペンチル

[合成例 1-18] monomer 18 の合成

アクリル酸 1-トリメチルシリルメチル-3, 3-ジメチル-3-シクロ
ヘキシル

[合成例 1-19] monomer 19 の合成

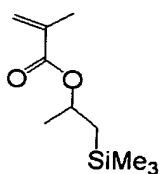
5-ノルボルネン-2-カルボン酸 1-トリメチルシリルメチル-2, 2, 4
, 4, 6, 6-ヘキサメチル-2, 4, 6-トリシクロヘキシル

[合成例 1-20] monomer 20 の合成

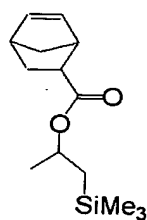
8-テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] ドデセン-3-カルボン酸
1-(2-トリエチルシリルエチル) シクロペンチル

【0114】

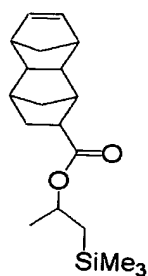
【化 20】



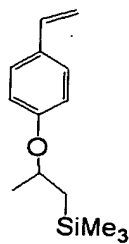
monomer 1



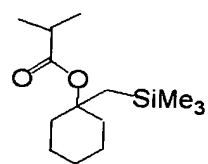
monomer 2



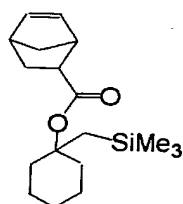
monomer 3



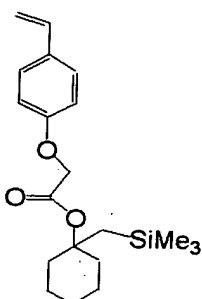
monomer 4



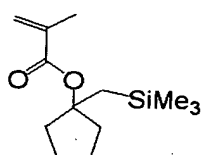
monomer 5



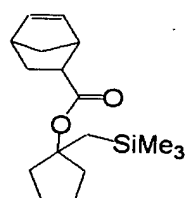
monomer 6



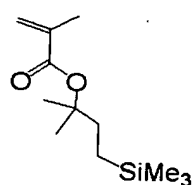
monomer 7



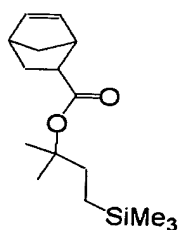
monomer 8



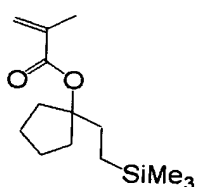
monomer 9



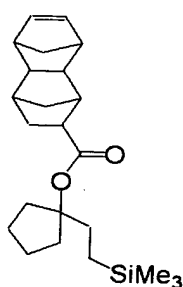
monomer 10



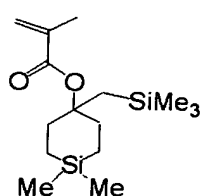
monomer 11



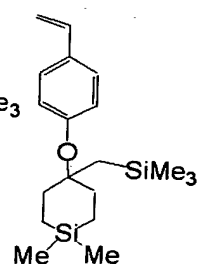
monomer 12



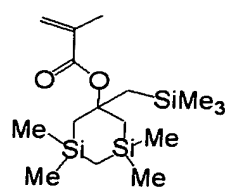
monomer 13



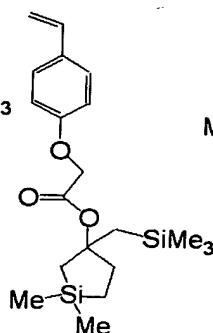
monomer 14



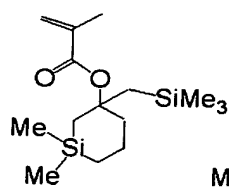
monomer 15



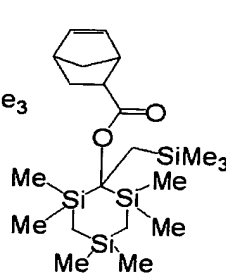
monomer 16



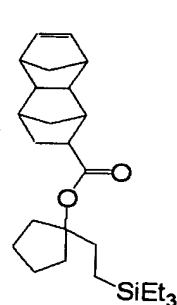
monomer 17



monomer 18



monomer 19



monomer 20

【0115】

下記合成方法に従って珪素含有高分子化合物を合成した。

【 0 1 1 6 】

〔合成例 2-1〕 polymer 1 の合成

12.0 g の monomer 1 と 6.8 g のメタクリル酸 2-オキソ-2, 3, 4, 5-テトラヒドロフラン-3-イルを 100 ml テトラヒドロフランに溶解し、1.6 g の 2, 2'-アゾビスイソブチロニトリルを加えた。60℃で 15 時間攪拌した後、反応液を 2 L の n-ヘキサンに滴下した。生じた固形物を濾過して取り、1 L の n-ヘキサンで洗浄し、40℃で 6 時間真空乾燥したところ、11.8 g の下記式で示される高分子化合物が得られた。収率は 63% であった。GPC 測定により、ポリスチレン換算重量平均分子量 (Mw) は 10000、分散度 (Mw/Mn) は 1.80 であった。

【 0 1 1 7 】

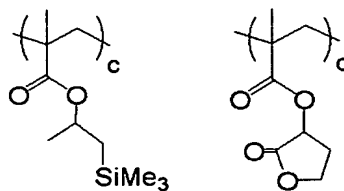
上記と同様にして、又は公知の方法により polymer 2 ~ 23 を合成した。

【 0 1 1 8 】

【化 2 1】

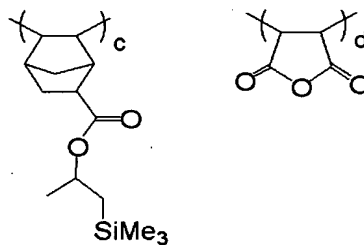
polymer 1

c=0.6 d=0.4
Mw=10000 Mw/Mn=1.80



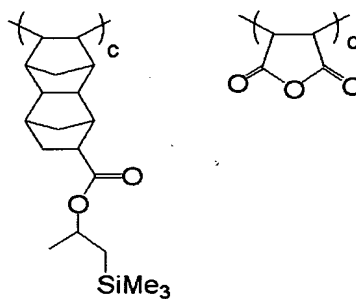
polymer 2

c=0.5 d=0.5
Mw=6000 Mw/Mn=1.75



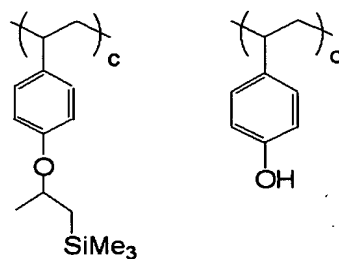
polymer 3

c=0.5 d=0.5
Mw=5000 Mw/Mn=1.65



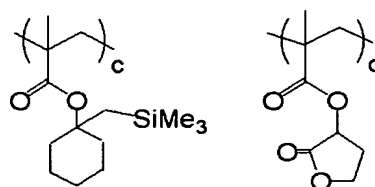
polymer 4

c=0.4 d=0.6
Mw=12000 Mw/Mn=1.80



polymer 5

c=0.6 d=0.4
Mw=10500 Mw/Mn=1.85

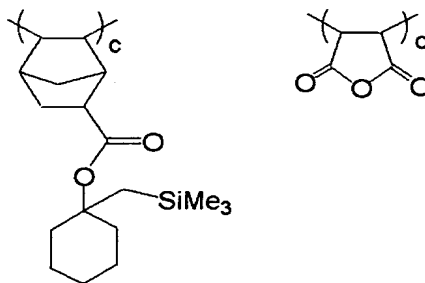


【 0 1 1 9 】

【化 2 2】

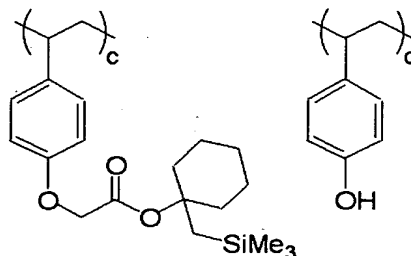
polymer 6

c=0.5 d=0.5
Mw=6050 Mw/Mn=1.80



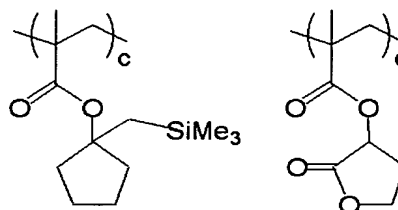
polymer 7

c=0.3 d=0.7
Mw=10500 Mw/Mn=1.80



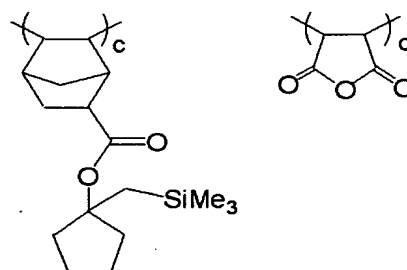
polymer 8

c=0.6 d=0.4
Mw=10800 Mw/Mn=1.65



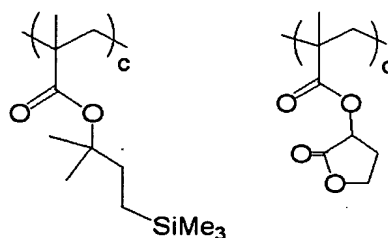
polymer 9

c=0.5 d=0.5
Mw=8000 Mw/Mn=1.85



polymer 10

c=0.6 d=0.4
Mw=12500 Mw/Mn=1.65

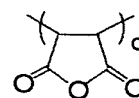
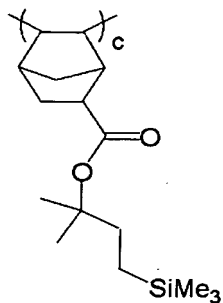


【0 1 2 0】

【化 2 3】

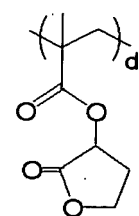
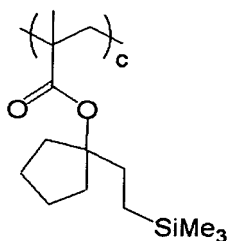
polymer 11

c=0.5 d=0.5
Mw=8000 Mw/Mn=1.83



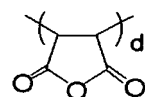
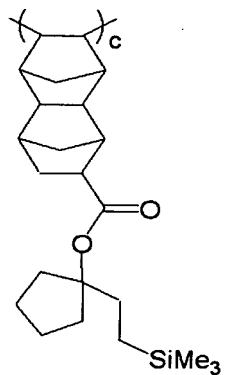
polymer 12

c=0.6 d=0.4
Mw=10500 Mw/Mn=1.80



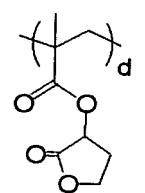
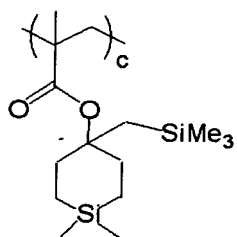
polymer 13

c=0.5 d=0.5
Mw=5000 Mw/Mn=1.82



polymer 14

c=0.6 d=0.4
Mw=11000 Mw/Mn=1.75

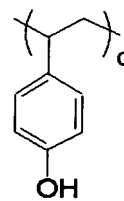
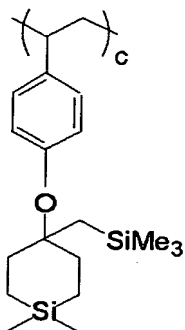


【 0 1 2 1 】

【化 2 4】

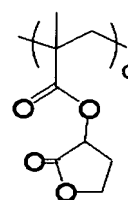
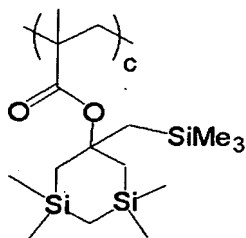
polymer 15

c=0.3 d=0.7
Mw=12000 Mw/Mn=1.81



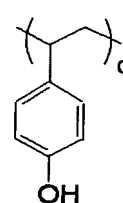
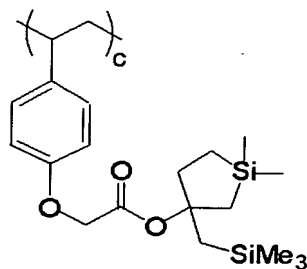
polymer 16

c=0.6 d=0.4
Mw=10400 Mw/Mn=1.80



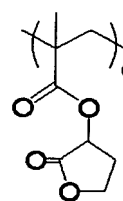
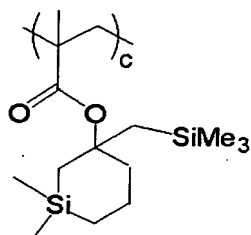
polymer 17

c=0.3 d=0.7
Mw=11200 Mw/Mn=1.86



polymer 18

c=0.6 d=0.4
Mw=11300 Mw/Mn=1.68

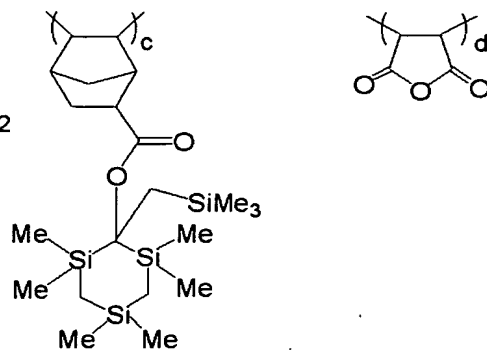


【 0 1 2 2 】

【化 2 5】

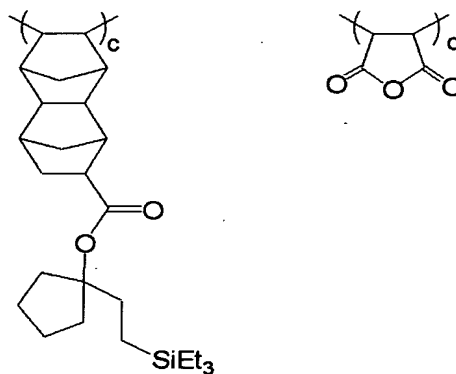
polymer 19

c=0.5 d=0.5
Mw=8600 Mw/Mn=1.82



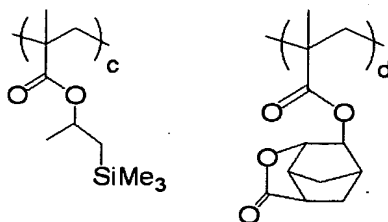
polymer 20

c=0.5 d=0.5
Mw=6200 Mw/Mn=1.76



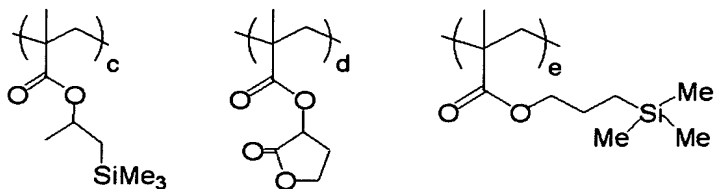
polymer 21

c=0.6 d=0.4
Mw=10200 Mw/Mn=1.65



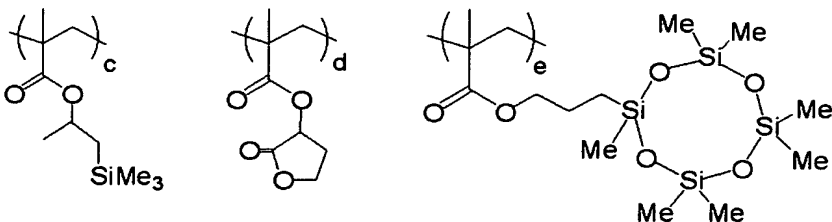
polymer 22

c=0.6 d=0.3 e=0.1
Mw=8700 Mw/Mn=1.82



polymer 23

c=0.6 d=0.3 e=0.1
Mw=8200 Mw/Mn=1.80



【 0 1 2 3 】

【実施例】

本発明のレジスト材料について、K r Fエキシマレーザー露光における解像性の評価を行った。

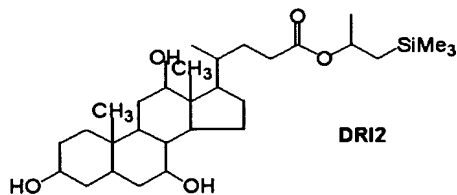
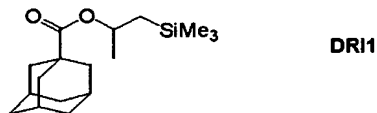
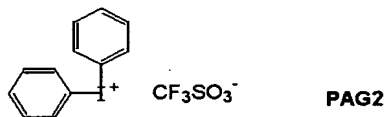
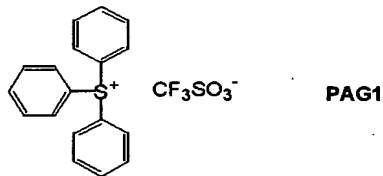
【0124】

【実施例1～28】レジストの解像性の評価

上記式で示されるポリマー（polymer 1～23）をベース樹脂とし、下記式で示される酸発生剤（PAG 1、2）、下記式で示される溶解制御剤（DRI 1、2）、塩基性化合物及びFC-430（住友スリーエム（株）製）が0.01重量%含まれるプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）を表1に示す組成で混合した。次にそれらをテフロン製フィルター（孔径0.10μm）で濾過し、レジスト材料を調製した。

【0125】

【化26】



【0126】

シリコンウエハーに下層ノボラック系レジスト材料としてOFPR-800（

東京応化工業（株）製）を塗布し、300℃で5分間加熱し、硬化させて0.5 μm の厚みにした。

【0127】

その上にブリュワーサイエンス社製反射防止膜（DUV-30）をスピコートし、100℃で30秒、200℃で60秒ベークして55nmの厚みにした。

【0128】

レジスト液を硬化させたDUV-30／ノボラックレジスト上へスピコーティングし、ホットプレートを用いて100℃で90秒間ベークして0.2 μm の厚さにした。これをKrFエキシマレーザーステッパー（ニコン社製，NA0.60）を用いて露光し、100℃で90秒間ベーク（PEB）を施し、2.38重量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）水溶液を用いて現像を行うと、ポジ型のパターンを得ることができた。

【0129】

0.20 μm ラインアンドスペースパターンのラインとスペースの比が1：1になる露光量を求め、これをレジストの感度として、この露光量における分離しているラインアンドスペースの細小線幅をレジストの解像度とした。

【0130】

その後、平行平板型スパッタエッチング装置、東京エレクトロン社製TE8500を用いて、酸素ガスをエッチャントガスとしてエッチングを行った。下層レジスト膜のエッチング速度が150nm/minであるのに対し、本レジスト膜は15nm/min以下であった。2分間エッチングすることによって本レジスト膜に覆われていない部分の下層レジスト膜は完全に消失し、0.5 μm の厚さの2層レジストパターンが形成できた。このエッチング条件を以下に示す。

【0131】

酸素ガス流量：0.05 L/min，ガス圧：1.3 Pa，

r f パワー：50 W，d c バイアス：450 V

各レジストの評価結果を表1に示す。なお表1において、塩基性化合物は下記の通りである。

T B A : トリブチルアミン

T E A : トリエタノールアミン

T M M E A : トリスメトキシメトキシエチルアミン

表 1 の結果より、本発明のレジスト材料が K r F エキシマレーザー露光において、高感度かつ高解像性であることが確認された。

【 0 1 3 2 】

【表 1】

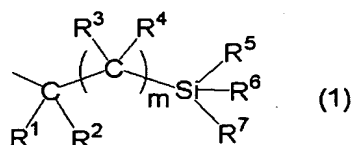
実施例	樹脂 (重量部)	酸発生剤 (重量部)	塩基性化合物 (重量部)	溶解制御剤 (重量部)	溶剤 (重量部)	感度 (mJ/cm ²)	解像度 (μm)
1	polymer 1(80)	PAG1(2)	TBA(0.1)		PGMEA (1000)	26	0.16
2	polymer 2(80)	PAG1(2)	TBA(0.1)		PGMEA (1000)	20	0.17
3	polymer 3(80)	PAG1(2)	TBA(0.1)		PGMEA (1000)	28	0.17
4	polymer 4(80)	PAG1(2)	TBA(0.1)		PGMEA (1000)	20	0.17
5	polymer 5(80)	PAG1(2)	TBA(0.1)		PGMEA (1000)	30	0.17
6	polymer 6(80)	PAG1(2)	TBA(0.1)		PGMEA (1000)	27	0.16
7	polymer 7(80)	PAG1(2)	TBA(0.1)		PGMEA (1000)	20	0.17
8	polymer 8(80)	PAG1(2)	TBA(0.1)		PGMEA (1000)	28	0.17
9	polymer 9(80)	PAG1(2)	TBA(0.1)		PGMEA (1000)	30	0.18
10	polymer 10(80)	PAG1(2)	TBA(0.1)		PGMEA (1000)	32	0.18
11	polymer 11(80)	PAG1(2)	TBA(0.1)		PGMEA (1000)	35	0.19
12	polymer 12(80)	PAG1(2)	TBA(0.1)		PGMEA (1000)	28	0.17
13	polymer 13(80)	PAG1(2)	TBA(0.1)		PGMEA (1000)	32	0.18
14	polymer 14(80)	PAG1(2)	TBA(0.1)		PGMEA (1000)	26	0.16
15	polymer 15(80)	PAG1(2)	TBA(0.1)		PGMEA (1000)	19	0.18
16	polymer 16(80)	PAG1(2)	TBA(0.1)		PGMEA (1000)	24	0.16
17	polymer 17(80)	PAG1(2)	TBA(0.1)		PGMEA (1000)	17	0.17
18	polymer 18(80)	PAG1(2)	TBA(0.1)		PGMEA (1000)	26	0.16
19	polymer 19(80)	PAG1(2)	TBA(0.1)		PGMEA (1000)	24	0.17
20	polymer 20(80)	PAG1(2)	TBA(0.1)		PGMEA (1000)	29	0.18
21	polymer 21(80)	PAG1(2)	TBA(0.1)		PGMEA (1000)	27	0.16
22	polymer 22(80)	PAG1(2)	TBA(0.1)		PGMEA (1000)	25	0.16
23	polymer 23(80)	PAG1(2)	TBA(0.1)		PGMEA (1000)	29	0.17
24	polymer 1(80)	PAG2(2)	TBA(0.1)		PGMEA (1000)	17	0.16
25	polymer 1(70)	PAG1(1)	TBA(0.1)	DRI1(10)	PGMEA (1000)	24	0.16
26	polymer 1(70)	PAG1(1)	TBA(0.1)	DRI2(10)	PGMEA (1000)	23	0.16
27	polymer 1(80)	PAG1(1)	TEA(0.1)		PGMEA (1000)	28	0.16
28	polymer 1(80)	PAG1(1)	TMMEA(0.2)		PGMEA (1000)	30	0.16

【書類名】 要約書

【要約】

【解決手段】 一般式（１）で表される珪素含有基を含むことを特徴とする高分子化合物。

【化１】



（式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は同一もしくは異なってもよく、水素原子、又は炭素数 1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基を表す。或いは、 R^1 、 R^2 は互いに結合して脂肪族炭化水素環を形成していてもよく、その脂肪族炭化水素環中の $\text{---CH}_2\text{---}$ は $\text{---Si}(\text{R}^8)_2\text{---}$ 基（式中 R^8 は同一もしくは異なってもよく、炭素数 1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基を表す）で置換されていてもよい。 R^3 、 R^4 も互いに結合して脂肪族炭化水素環を形成していてもよく、その脂肪族炭化水素環中の $\text{---CH}_2\text{---}$ は $\text{---Si}(\text{R}^8)_2\text{---}$ 基（式中 R^8 は上記と同様である）で置換されていてもよい。 $\text{R}^5 \sim \text{R}^7$ は同一もしくは異なってもよく、炭素数 1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化した炭素数 1～20のアルキル基、又は炭素数 6～20のアリール基を表し、 m は 1又は 2である。）

【効果】 本発明のレジスト材料は、高エネルギー線に感応し、300nm以下の波長における感度、解像性、酸素プラズマエッチング耐性に優れている。従って、本発明の高分子化合物及びレジスト材料は、これらの特性より、特に優れた 2層レジスト用の材料となり得るもので、微細でしかも基板に対して垂直なパターンを容易に形成でき、このため超 L S I 製造用の微細パターン形成材料として好適である。

【選択図】 な し

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002060]

1. 変更年月日 1990年 8月22日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区大手町二丁目6番1号
氏 名 信越化学工業株式会社